KRYSTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS BIPHENYL UND SEINE ABKÖMMLINGE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)
DER KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-
UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT AM 28. MAI 1914

VON

KARL MIELEITNER
AUS MÜNCHEN

LEIPZIG
WILHELM ENGELMANN
1915

KRYSTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS BIPHENYL UND SEINE ABKÖMMLINGE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)
DER KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-
UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT AM 28. MAI 1914

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

VON

KARL MIELEITNER
AUS MÜNCHEN

LEIPZIG
WILHELM ENGELMANN
1915

(Sonderabdruck aus: »Groth, Zeitschrift für Krystallographie«, Bd. LV, 1. Heft)

MEINEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0016

Die krystallographischen Eigenschaften des Biphenyls und mehrerer seiner Abkömmlinge wurden bereits früher zum Teil beschrieben, doch fehlte eine systematische Untersuchung dieser Körperklasse. Eine solche vorzunehmen war der Zweck der folgenden Arbeit.

Da die Metaderivate nur äußerst unvollkommen bekannt und die wenigen beschriebenen überdies meist besonders schwierig darzustellen sind, habe ch auf ihre Untersuchung von vorneherein verzichtet, von Ortho- und Paraderivaten dagegen alle untersucht, die ich mir verschaffen konnte. Leider war eine Anzahl davon nicht zur Krystallisation zu bringen, sodaß es unmöglich war, eine ganz lückenlose Reihe zu beschreiben.

Biphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, Schmelzpunkt 70°[1]).
(Käuflich von Kahlbaum.)

Das B. wurde schon von Bodewig und von Calderon untersucht. Ersterer[2]) beschreibt Tafeln mit $c\{001\}$ und $m\{110\}$, Letzterer[3]) einen Krystall mit c, m und Zwillingsbildung nach $\{101\}$. Die folgenden Angaben beruhen auf eigenen Beobachtungen.

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}4428 : 1 : 5{,}4331$, $\beta = 94°46'$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $a\{100\}$.

Gut meßbare Krystalle sind selten. Bei raschem Abkühlen kommen aus allen Lösungsmitteln schuppige Aggregate; die Krystalle sind taflig nach c und meistens so dünn, daß keine andere Fläche meßbar ist; die Begrenzung bildet m, allein oder mit b. Aus Aceton einmal stark nach der

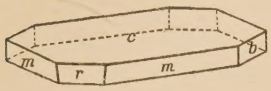
1) Die hier angegebenen Schmelzpunkte sind die an den von mir untersuchten Krystallen gefundenen.

2) Diese Zeitschr. **3**, 411.

3) Ebenda **4**, 240.

a-Axe verlängerte Krystalle, c sehr schmal; aus allen anderen Lösungsmitteln, auch bei den übrigen Krystallisationen aus Aceton, trat b stark zurück oder fehlte gänzlich. Aus Äther meßbare Krystalle mit c und m, letzteres schmal und durch Spaltrisse nach c gestreift, sehr selten $m:m$ meßbar; a nur selten und ganz untergeordnet. Aus Methyl- und Äthylalkohol, Äthyl- und Amylacetat, Ligroin, Eisessig, Xylol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff dünne Tafeln mit c und m; aus Schwefelkohlenstoff besonders große Tafeln mit c, m und b, selten auch mit a. Nur ein einziges Mal aus Ätheralkohol r ganz klein, aber vorzüglich meßbar (Fig. 1).

Fig. 1.



	Mieleitner		Calderon
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001)$	$= 85^\circ 14'$	$85^\circ 15'$ appr.	—
$c:q = (001):(011)$	$= 79\ 32$	—	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$=$ —	$*110\ 22$	—
$r:c = (101):(001)$	$=$ —	$*70\ 37\frac{1}{2}$	—
$c:m = (001):(110)$	$=$ —	$*87\ 17$	87° appr.
$r:m = (101):(110)$	$= 56\ 28$	$56\ 30$	—
$a:q = (100):(011)$	$= 89\ 08$	—	—

Spaltbarkeit: höchst vollkommen nach c, wonach der Körper abblättert; auf c stets Perlmutterglanz. Deutliche Spaltbarkeit auch nach b und a. Die dünnen Tafeln zeigen oft Spaltrisse nach b (nicht auch nach a), die sehr weichen Blättchen sind biegsam, aber nicht elastisch.

Zwillingsbildung konnte ich keine wahrnehmen; Calderon gibt eine solche nach $\{101\}$ an[1]).

Ebene der optischen Axen ist b; auf c sieht man in Luft eine optische Axe im spitzen Winkel β, in Zedernöl sind beide optische Axen sichtbar. Die Axe im spitzen Winkel β ist $20^\circ 45'$ gegen die Normale zu c geneigt, der scheinbare Axenwinkel (in Zedernöl) beträgt $78\frac{1}{2}^\circ$ für weißes Licht, für gelb der Quecksilberlampe $79^\circ 05'$, für grün $78^\circ 31'$, für blau $77^\circ 51'$; der scheinbare Abstand der Richtungen der optischen Axe im spitzen Winkel β beträgt in Zedernöl: *Hg* weiß — *Hg* gelb $0^\circ 01'$ gegen die Normale zu c; *Hg* gelb — *Hg* grün $0^\circ 02'$ gegen c; *Hg* gelb — *Hg* blau $0^\circ 44'$ gegen die Normale zu c. Die bei vorzüglich spaltbaren Körpern vielfach zu beobachtende Eigenschaft, daß eine Mittellinie nahezu senkrecht auf der Ebene der Spaltbarkeit steht, findet sich hier nicht, vielmehr ist die Neigung der beiden optischen Axen sehr ungleich ($20^\circ 45'$ und $57^\circ 45'$) gegen die Normale zu c.

1) Calderons $\{101\}$ ist von meinem r verschieden.

Spez. Gewicht: Schröter[1]) fand 1,165; ich bestimmte[2]) 1,189; Mol.-Gewicht: 154,08; Mol.-Volumen: 129,59.

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}6798 : 2{,}5504 : 13{,}8571.$$

Versuche, eine andere Modifikation zu erhalten, waren erfolglos. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse unter dem Lehmann'schen Erhitzungsmikroskop bildete sich stets sofort die beschriebene, an der Spaltbarkeit und den optischen Eigenschaften leicht erkennbare Modifikation. Auch ließ ich den Körper auf heißem Wasser schmelzen und dann erstarren, oder ich goß eine konzentrierte Lösung in Äther oder Aceton in Wasser von 60—65°; das Lösungsmittel verdampfte sofort, das Biphenyl fiel in Form dünner Tafeln aus, die der beschriebenen Modifikation angehörten.

Ortho-Derivate.

Bezüglich der Monohalogenide sind Angaben über die Chlor- und die Bromverbindung vorhanden. Das **o-Chlorbiphenyl**, $C_6H_5.C_6H_4Cl$, entsteht nach Kramer[3]) beim direkten Chlorieren des Biphenyls und bildet monokline Doppelpyramiden vom Schmelzpunkt 34°. Ich versuchte wiederholt die Kramer'sche Darstellung ohne dabei den Körper zu erhalten[4]).

Das **o-Brombiphenyl** bildet nach Schultz, Schmidt und Strasser[5]) ein bei — 20° noch flüssiges Öl.

Von Dihalogeniden ist das **o-o'-Dichlorbiphenyl** bekannt und von Fock[6]) untersucht. Es krystallisiert nach dem Genannten rhombisch, Schmelzpunkt 57°; $a : b : c = 0{,}8297 : 1 : 0{,}7459$; ohne Spaltbarkeit, Ebene der optischen Axen = {001}, erste Mittellinie = Axe b. Das **o-o'-Bitolyl**, $CH_3C_6H_4.C_6H_4CH_3$, wurde von Zincke[7]) dargestellt als flüssiges Öl.

Die beiden Nitroverbindungen sind bekannt.

o-Nitrobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4NO_2$, Schmelzpunkt 37°.
(Dargestellt nach Keller[8]), S. 13.)

Der Körper wurde schon von Fock[9]) untersucht; ich erhielt ihn in Form feiner, oft tafelförmig aneinandergewachsener Nadeln, die eine Messung

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, **14**, 2516.

2) Wie bei allen folgenden Bestimmungen ließ ich den Körper nach dem Absaugen der stets anhaftenden Luftbläschen in Thouletscher Lösung schweben und bestimmte deren Dichte mittels der Mohr-Westphalschen Wage (bei Zimmertemperatur).

3) Liebigs Annalen 1877, **189**, 142.

4) Auch Schultz konnte bei der direkten Chlorierung von Biphenyl nur das *p-p'*-Dichlorbiphenyl erhalten (Liebigs Annalen 1881, **207**, 339).

5) Liebigs Annalen 1881, **207**, 353.

6) Ref. diese Zeitschr. **32**, 98.

7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, **4**, 396.

8) Über Derivate des Biphenyls, Inaugural-Diss., München 1911.

9) Diese Zeitschr. **7**, 38; daselbst auch Figur.

nur selten und angenähert gestatteten. Ich gebe daher das von Fock berechnete Axenverhältnis an. Auch Fock fand die Werte sehr schwankend.

Rhombisch; $a : b : c = 0{,}9241 : 1 : 0{,}6728$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $o\{111\}$.

Die Prismenflächen sind gestreift und meist ohne deutliche Endform, o tritt sehr unregelmäßig auf; ich konnte überhaupt keine einigermaßen genaue Messung davon erhalten. Der Habitus ist aus allen organischen Lösungsmitteln der gleiche.

	Fock:		Mieleitner:
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*86° 03′	85° 44′
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*89 29	89 00 appr.
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	56° 56′	57 04	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	61 57	62 16	62 appr.
$a : r = (100) : (101) =$	54 04½	—	—
$c : q = (001) : (011) =$	33 41½	—	—

Spaltbarkeit: nicht wahrnehmbar.

Eine optische Untersuchung ist wegen der Unvollkommenheit des Materials unmöglich; auf m gerade Auslöschung.

Spez. Gewicht: 1,440; Mol.-Gewicht: 199,09; Mol.-Volumen: 138,26.

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}5986 : 6{,}0584 : 4{,}0762.$$

o-o′-Dinitrobiphenyl, $NO_2C_6H_4.C_6H_4NO_2$, Schmelzpunkt 124°.
(Käuflich von Schuchardt in Görlitz.)

Der Körper wurde schon von Fock[1]) beschrieben, der daran folgende Formen fand: $m\{110\}$, $c\{001\}$, selten und untergeordnet auch $\omega\{\bar{1}11\}$ und $a\{100\}$, $g\{021\}$ nur einmal in minimaler Ausdehnung. Die folgenden Angaben nach eigenen Beobachtungen:

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}2927 : 1 : 0{,}9089$; $\beta = 121° 36\frac{1}{2}'$.

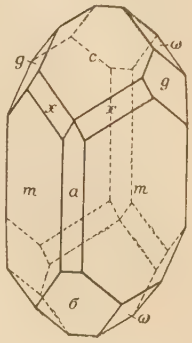
Bebachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $a\{100\}$, $s\{\bar{2}01\}$, $g\{021\}$, $x\{221\}$.

Aus Alkohol langprismatische Krystalle nach der c-Axe mit vorzüglich ausgebildeten Flächen, oft nur m und c; meist auch d, untergeordnet, selten so groß wie c und dann nur an einem Ende; ω meist klein, aber häufig an beiden Enden beide Flächen. Aus Aceton große Krystalle, aber die Flächen, besonders c, durch Streifung gestört, meist kurzprismatisch oder taflig nach m, selten taflig nach c; x, ω und g treten unregelmäßig und

1) Diese Zeitschr. **32**, 254.

in sehr wechselnder Größe auf, sehr selten, aber einmal ziemlich groß ausgebildet *s*. Aus Äthyl- und Amylacetat und Mischungen beider rhomboëderähnliche Krystalle mit *m* und *c*, die gleich groß entwickelt sind; die übrigen Flächen sind nur selten und dann untergeordnet. Ebenso aus Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, aus diesem aber ebenso wie aus Benzol, Xylol, Toluol und Ligroin auch langprismatische Krystalle nach der *c*-Axe, bestehend aus *m* und *c*, selten noch *ω*; ebenso aus Eisessig. Aus allen Lösungsmitteln findet sich bisweilen *a*, stets untergeordnet und sehr selten beide Flächen, meist nur (100). Bei stärkerer Ausbildung der Endflächen tritt die Ähnlichkeit mit einem Rhombendodekaëder deutlich hervor (Fig. 2).

Fig. 2.



	Mieleitner		Fock	
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:	
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ =	—	*95° 30′	95° 26′	
$m : c = (110) : (001)$ =	—	*69 22	69 38	
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001)$ =	—	*57 10	56 59	
$a : c = (100) : (001)$ =	58° 23½′	58 30	58 51	
$c : q = (001) : (011)$ =	37 44½	—	—	
$a : r = (100) : (101)$ =	34 54½	—	—	
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	83 18	83 09	82 58	
$\omega : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$ =	80 59	81 00	81 15	
$m : s = (\bar{1}10) : (\bar{2}01)$ =	61 24	61 30	—	
$m : g = (110) : (021)$ =	35 36	35 24	35 20	67° 28′
$g : \omega = (021) : (\bar{1}11)$ =	31 25	31 28		
$g : c = (021) : (001)$ =	56 58	56 56	56 56	
$c : s = (001) : (\bar{2}01)$ =	77 00	77 10 appr.	—	
$a : x = (100) : (221)$ =	41 06	41 14	—	
$m : x = (110) : (221)$ =	22 11	22 21	—	
$a : g = (100) : (021)$ =	73 24	73 30	—	
$x : x = (221) : (2\bar{2}1)$ =	70 10	70 30	—	

Spaltbarkeit: deutlich nach *m*.

Bezüglich der optischen Eigenschaften fand ich Fock's Angaben bestätigt: Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auslöschungsrichtung auf *m* etwa 15° gegen die Axe *c* geneigt; in dieser Richtung erblickt man eine optische Axe, und zwar scheinbar etwa 50° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Spez. Gewicht: 1,450; Mol.-Gewicht: 244,08; Mol.-Volumen: 168,33.

$$\chi : \psi : \omega = 7{,}1361 : 5{,}5202 : 5{,}0174.$$

Auch die beiden Amidoverbindungen sind bekannt. Das **o-Amidobiphenyl**, $C_6H_5.C_6H_4NH_2$, stand mir zwar zur Verfügung, doch konnte ich es nicht zur Krystallisation bringen. Nach Keller[1]) bildet es weiße, spießige Nadeln vom Schmelzpunkt 48—49°.

o-o-Diamidobiphenyl, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, Schmelzpunkt 81°.
(Käuflich von Schuchardt.)

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}3522:1:3{,}3760$; $\beta = 100°\ 19\frac{1}{2}'$.
Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $l\{210\}$, $q\{011\}$.

Aus Alkohol kleine bräunliche Krystalle, taflig nach c, begrenzt durch m; andere Flächen nie auch nur angedeutet; bei Beimengungen von Äther und aus diesem allein dünne Blättchen. Aus Aceton meist nach der c-Axe langprismatische Krystalle mit c und m, einmal untergeordnet l; c meist stark gestreift. Aus Äthyl- und Amylacetat, aus Mischungen beider und besonders aus Methylalkohol große, bisweilen vollkommen rhomboëderähnliche Formen mit m und c; so gleicht der Körper äußerst der gleichen Ausbildung des o-o'-Dinitrobiphenyls. Aus Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff — mit dem der Körper allerdings meist verschmiert — teils nach c dünntaflige, teils nach der c-Axe langprismatische Krystalle, nie beide Formen zugleich; aus konzentrierten Lösungen scheint die erstere, aus verdünnten die letztere Ausbildung vorwiegend zu krystallisieren. Aus Toluol sehr langprismatische Krystalle, oft zu Rosetten vereinigt, aus Xylol taflige Krystalle mit vorherrschend c, begrenzt durch m und q, meist sehr dünn; doch ist zu erkennen, daß die Begrenzung durch q erfolgt, nicht etwa durch $\{010\}$; an dickeren Tafeln ist q meßbar, wenn auch nicht besonders gut (Fig. 3, 4).

Fig. 3.

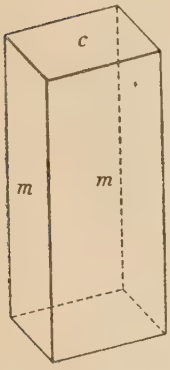
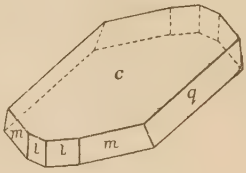


Fig. 4.



	Berechnet:	Beobachtet:
$m:c = (110):(001)$	—	*83° 49′
$a:r = (100):(101)$	20° 11′	—
$c:q = (001):(011)$	—	*73 15
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	*106 08
$m:q = (110):(011)$	37 15	37 20 appr.
$l:l = (210):(2\bar{1}0)$	67 16	67 21
$a:c = (100):(001)$	79 $40\frac{1}{2}$	—
$l:c = (210):(001)$	81 25	81 29
$q:l = (011):(210)$	55 01	55 14

1) a. a. O., S. 15.

Spaltbarkeit: äußerst vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Zwillingsbildungen: an den nach der c-Axe verlängerten Krystallen sind Zwillingsbildungen nach m sehr häufig, an den dünntafligen Krystallen ebenso häufig Zwillingsbildungen nach c; beide zugleich fanden sich nie.

Ebene der optischen Axen ist $\{010\}$; der Axenwinkel ist auf c sehr groß, so daß auch in Zedernöl keine optische Axe sichtbar ist, doch macht das sichtbare Bild einen nach der Normalen zu c durchaus symmetrischen Eindruck.

Spez. Gewicht: 1,309; Mol.-Gewicht: 184,12; Mol.-Volumen: 140,66.

$$\chi : \psi : \omega = 4{,}2623 : 3{,}1521 : 10{,}6414.$$

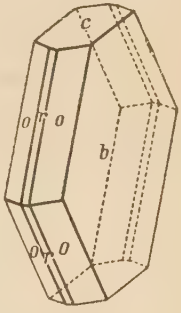
o-o′-Tetramethyl-Diamidobiphenyl, $N(CH_3)_2 . C_6H_4 . C_6H_4N(CH_3)_2$, Schmelzpunkt 73°.

(Dargestellt von Keller[1].)

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 0{,}8647 : 1 : 0{,}7945$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$.

Fig. 5.



Aus Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Äthyl- und Amylacetat, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bräunlichgelbe Krystalle mit b und o, taflig nach b, zumeist sehr regelmäßig ausgebildet. Die Basis fehlt ganz oder tritt nur an einem Ende untergeordnet auf. Aus Aceton Krystalle nach der a-Axe verlängert, vorherrschend b und c, daneben o. Ein einziges Mal trat bei dieser Ausbildung r untergeordnet auf. Die Beschaffenheit der Flächen ist gut (Fig. 5).

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	—	*71° 21′
$o : b = (111) : (010) =$	—	*59 43
$a : m = (100) : (110) =$	40° 51′	—
$c : q = (001) : (011) =$	38 28	—
$r : c = (101) : (001) =$	42 22	42 22
$o : c = (111) : (001) =$	50 26	50 29

Spaltbarkeit: unvollkommen nach b. Oft haben die Krystalle in der Mitte von b in der Richtung $c : \bar{c}$ eine Naht aus Flüssigkeitseinschlüssen, nach der sie auseinanderbrechen.

1) Diss., S. 21.

Auf einer Platte parallel zu c geschliffen erblickt man in Kanadabalsam die beiden optischen Axen. Die erste Mittellinie steht senkrecht auf c, Ebene der optischen Axen ist b.

Spez. Gewicht: 1,135; Mol.-Gewicht: 240,18; Mol.-Volumen: 211,60.

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}8397 : 6{,}7533 : 5{,}3655.$$

Versuche, eine andere, etwa monokline Modifikation zu erhalten, waren erfolglos; sie wurden außerdem durch die leichte Flüchtigkeit des Körpers erschwert.

Von den Oxyverbindungen ist das o-Oxybiphenyl überhaupt noch nicht dargestellt.

o-o'-Dioxybiphenyl, $HOC_6H_4 . C_6H_4OH$. Schmelzpunkt 98°.

(Von der Fabrik für Teer- und Erdöl-Industrie, Berlin.)

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 1{,}1819 : 1 : 1{,}8277$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, $x\{112\}$, $s\{201\}$, $y\{401\}$, $v\{302\}$, $z\{105\}$, $w\{502\}$, $e\{223\}$, $i\{221\}$, $g\{421\}$, $d\{225\}$, $f\{119\}$, $u\{1.1.30\}$, $k\{021\}$.

Aus Äthyl- und Amylacetat Krystalle taflig nach c, begrenzt durch i, untergeordnet g und k; ebenso aus Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Xylol (Fig. 6). Statt i ist oft o oder x vorhanden, selten aus Aceton e statt i. Die Flächen sind bei sämtlichen Krystallisationen aus den angegebenen Lösungsmitteln wenig gut und durch Vicinalflächen gestört. Aus einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff bei langsamem Abkühlen sehr vollkommene Krystalle mit c, o und x, manchmal auch s, genau wie

Fig. 6.

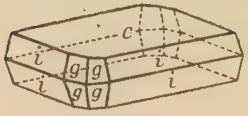


Fig. 7.

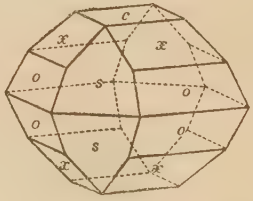


Fig. 7. Die nämliche Kombination mit vorzüglich entwickelten Flächen aus Alkohol allein bei langsamem Abkühlen von 50° auf 30° im schwedischen Topf; schmal findet sich daneben noch a; $\{\bar{2}01\}$ und $\{\bar{1}00\}$ fehlen scheinbar stets. Selten treten noch untergeordnet auf: y, v, z, w und d, meist nur in einzelnen Formen von wechselnder Größe. Aus Alkohol bei langsamem Verdunsten bei Zimmertemperatur noch folgende Ausbildungen: c vorherrschend, dann von den e-Flächen (223) und ($2\bar{2}3$) groß, die hintere Hälfte des Krystalls nur von $s(\bar{2}01)$ gebildet; (201), ($\bar{2}23$) und ($\bar{2}23$) nur

ganz schmal als Kantenabstumpfung[1]). Selten f; u einmal als Vicinalfläche, aber gut meßbar (Fig. 8). Ebenfalls aus (verdünntem) Alkohol bei Zimmertemperatur taflige Krystalle nach a, darauf s als Streifung; c gut entwickelt, dann o, alle vier Flächen sehr gleichmäßig ausgebildet; x auf

Fig. 8.

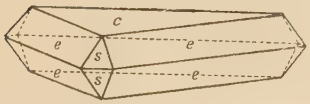
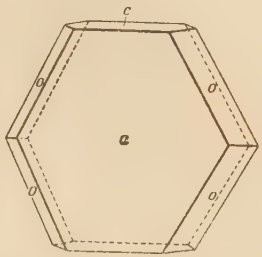


Fig. 9.



o als Streifung; untergeordnet s, nur $(20\bar{1})$ und $(\bar{2}0\bar{1})$, doch fehlt s meist ganz (Fig. 9). Selten sind endlich Krystalle (ebenfalls aus Alkohol bei Zimmertemperatur) mit c vorherrschend, dann y, v, s und z etwa gleich groß, von Pyramiden nur x mit o als Streifung.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:o = (100):(\bar{1}11) =$	53°26′	53°26′
$a:s = (100):(20\bar{1}) =$	17 55	17 56½
$a:x = (100):(\bar{1}12) =$	—	*60 17
$a:y = (100):(40\bar{1}) =$	9 11	9 24
$a:r = (100):(10\bar{1}) =$	34 51	—
$c:q = (001):(01\bar{1}) =$	61 19	—
$a:m = (100):(1\bar{1}0) =$	49 46	—
$a:w = (100):(50\bar{2}) =$	14 30	14 48
$a:v = (100):(30\bar{2}) =$	23 19	23 16
$a:z = (100):(10\bar{5}) =$	72 05	72 25
$o:s = (\bar{1}11):(20\bar{1}) =$	46 44	46 43
$x:s = (\bar{1}12):(20\bar{1}) =$	48 02	48 06½
$x:s = (\bar{1}\bar{1}2):(20\bar{1}) =$	105 56	105 48
$e:s = (\bar{2}\bar{2}3):(20\bar{1}) =$	109 04	109 26
$c:k = (001):(02\bar{1}) =$	74 42	74 50
$i:k = (22\bar{1}):(02\bar{1}) =$	39 12	38 57
$x:o = (\bar{1}12):(\bar{1}11) =$	17 13	17 10
$x:o = (\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}11) =$	68 38	68 55
$x:o = (1\bar{1}\bar{2}):(\bar{1}11) =$	82 32	82 18
$o:o = (\bar{1}11):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*89 21

1) Die scheinbare Polarität nach der a-Axe wird durch die Gestalt der Ätzfiguren auf c und s widerlegt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:x = (001):(\bar{1}12) =$	50° 07′	50° 07′
$x:x = (\bar{1}12):(1\bar{1}2) =$	75 24	75 30
$c:e = (001):(\bar{2}23) =$	57 56	58 11
$e:e = (\bar{2}23):(2\bar{2}3) =$	80 36	80 41
$e:e = (\bar{2}23):(\bar{2}23) =$	66 22	66 31
$c:i = (001):(\bar{2}21) =$	78 12	78 27
$g:i = (\bar{4}21):(\bar{2}21) =$	19 18	19 18
$c:d = (001):(\bar{2}25) =$	43 45½	43 51
$c:g = (001):(\bar{4}21) =$	82 56	82 33
$c:f = (001):(\bar{1}19) =$	14 54	14 47
$c:u = (001):(1.1.30) =$	4 34	4 33

Spaltbarkeit: vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Zwillinge nach {110} und {101} sind aus allen Lösungsmitteln ziemlich häufig, besonders bei pyramidalem Habitus.

Auf einem Spatblättchen nach c kann man erkennen, daß a Ebene der optischen Axen ist; ihr Winkel ist sehr groß, so daß sie nicht sichtbar sind, die zweite Mittellinie steht senkrecht auf c.

Spez. Gewicht: 1,342; Mol.-Gewicht: 186,08; Mol.-Volumen: 138,66.

$$\chi : \psi : \omega = 4{,}7323 : 4{,}0040 : 7{,}3237.$$

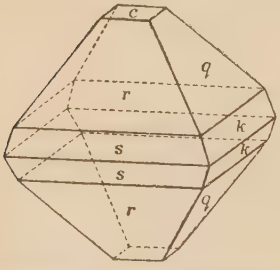
o-o′-Dimethoxybiphenyl, $CH_3OC_6H_4 . C_6H_4OCH_3$. Schmelzpunkt 155°. (Dargestellt von Keller[1].)

Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0{,}9945 : 1 : 1{,}3934$.

Beobachtete Formen: $r\{101\}$, $q\{011\}$, $s\{201\}$, $k\{021\}$, $c\{001\}$, $l\{031\}$.

Aus Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Xylol pseudooktaëdrische Krystalle, gebildet von r und q; untergeordnet treten s und k auf, selten am gleichen Krystall und meist nur je eine Fläche. Aus Äthyl- und Amylacetat sowie Methylalkohol sehr gleichmäßig ausgebildete Krystalle mit r, q, s und k, letztere beiden stets schmal, aber alle vier Flächen. Einmal aus Amylacetat l neben q, aus Methylalkohol c, mäßig groß und nur (001). Aus wässerigem Alkohol und Äthyl-Amylacetat auch tafelförmige Krystalle nach r; q ganz schmal, s und k fehlen. Die stets kleinen Krystalle haben lebhaften Diamantglanz, die Flächen sind vorzüglich entwickelt, nur aus Methylalkohol und Amylacetat zeigen r und q oft horizontale Streifung und Störung durch nicht bestimmbare Vicinalflächen (Fig. 10).

Fig. 10.



1) Diss., S. 37.

Wegen der großen Ähnlichkeit der Domenwinkel, und da eine optische Unterscheidung der Flächen äußerst schwierig ist, wurden zahlreiche Messungen ausgeführt. Dabei schwankte der Winkel $r:r$ von 109° 06′ bis 109° 57′, der Winkel $q:q$ von 107° 42′ bis 109° 23′, so daß einige Male die Flächen nicht zu unterscheiden waren. Doch waren am gleichen Krystall die Schwankungen der r-Winkel weit geringer (nie über 32′) als die der q-Winkel, die Differenzen bis zu $1\frac{1}{2}$° ergaben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r:r = (101):(\bar{1}01) =$	—	*109° 34′
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*108 $40\frac{1}{2}$
$s:s = (201):(\bar{2}01) =$	141° 08′	141 17
$k:k = (021):(0\bar{2}1) =$	140 31	140 24
$a:r = (100):(101) =$	35 31	—
$a:m = (100):(110) =$	44 $50\frac{1}{2}$	—
$r:q = (101):(011) =$	70 39	70 19
$r:k = (101):(021) =$	78 46	78 43
$s:q = (201):(011) =$	78 49	78 52
$s:k = (201):(021) =$	83 33	83 40
$q:l = (011):(031) =$	22 13	22 30
$r:l = (101):(031) =$	82 $16\frac{1}{2}$	82 20 appr.
$s:l = (201):(031) =$	85 34	85 40

Spaltbarkeit: unvollkommen nach r, noch etwas geringer nach q, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Auf einer Platte parallel zu c geschliffen sieht man beide optische Axen; ihre Ebene ist {010}, ihr Winkel beträgt (in Luft) höchstens 5°, das Axenbild gleicht fast dem optisch einaxiger Krystalle.

Spez. Gewicht: 1,268; Mol.-Gewicht = 214,11; Mol.-Vol. = 168,86.

$$\chi:\psi:\omega = 4{,}9304:4{,}9577:6{,}9081.$$

Auch die beiden Ortho-Biphenylkarbonsäuren sind bekannt.

o-Biphenylkarbonsäure, $C_6H_5.C_6H_4CO_2H$. Schmelzpunkt 111°.
(Erhalten von Schultz.)

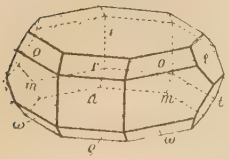
Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}0711:1:0{,}8744$; $\beta = 91°\,47'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $x\{221\}$, $\xi\{\bar{2}21\}$, $t\{021\}$.

Aus Alkohol grünlichgelbe Krystalle mit vorherrschend c, das meist gestreift und durch Vicinalflächen gestört ist, ferner mit o, ω, x, ξ, r, ϱ und t. Von den Pyramiden ist meist nur eine o-Fläche groß entwickelt, die anderen untergeordnet; x und ξ selten und dann klein, ξ nur ganz vereinzelt; a ist meist schmal, m, r, ϱ und t sind ziemlich gleichheitlich mäßig groß ausgebildet. In der Zone [{110}—{221}] treten manchmal sehr

steile, nicht meßbare Pyramidenflächen auf. Ebenfalls aus Alkohol mit geringen Beimengungen von Äther eine Kombination mit r und ϱ stark vorherrschend, untergeordnet a, t, o, x und m; x nur einmal ganz schmal, c als Streifung auf r. Die Flächen sind im allgemeinen gut ausgebildet und stark glänzend, nur c infolge von Streifung weniger gut. Aus Aceton dünntaflige Krystalle nach c, das nur an der Spaltbarkeit und Streifung kenntlich ist; die Krystalle sind nicht meßbar. Aus Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äthyl- und Amylacetat konnten überhaupt keine Krystalle erhalten werden; einige Male kamen Aggregate von feinen Nadeln, die sich nicht näher bestimmen ließen (Fig. 11).

Fig. 11.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (011)$	$= 41°09'$	—
$c : t = (001) : (021)$	$=$ —	$*60°13\frac{1}{2}'$
$a : r = (100) : (101)$	$= 49\ 42\frac{1}{2}$	49 43
$r : c = (101) : (001)$	$=$ —	$*38\ 30\frac{1}{2}$
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	$=$ —	$*39\ 56\frac{1}{2}$
$a : m = (100) : (110)$	$= 46\ 57$	46 54
$a : x = (100) : (221)$	$= 50\ 29$	50 35
$a : \xi = (\bar{1}00) : (\bar{2}21)$	$= 51\ 34$	51 30 appr.
$x : x = (221) : (2\bar{2}1)$	$= 84\ 08$	84 08
$\xi : \xi = (\bar{2}21) : (\bar{2}\bar{2}1)$	$= 85\ 44$	—
$a : o = (100) : (111)$	$= 57\ 27$	57 31
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$= 59\ 24$	59 18
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	$= 67\ 24$	67 27
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 69\ 02$	68 57
$o : r = (111) : (101)$	$= 33\ 53$	34 00
$\omega : \varrho = (\bar{1}11) : (\bar{1}01)$	$= 34\ 30\frac{1}{2}$	34 41
$m : x = (110) : (221)$	$= 22\ 30$	22 30
$m : \xi = (\bar{1}10) : (\bar{2}21)$	$= 22\ 52$	23 00 appr.
$m : r = (110) : (101)$	$= 63\ 48$	63 51
$m : \varrho = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$= 65\ 03$	65 12
$m : t = (110) : (021)$	$= 49\ 51$	50 00
$m : t = (\bar{1}10) : (021)$	$= 51\ 24\frac{1}{2}$	51 30
$r : x = (101) : (221)$	$= 45\ 19$	45 23
$\varrho : \xi = (\bar{1}01) : (\bar{2}21)$	$= 46\ 25$	—
$r : t = (101) : (021)$	$= 67\ 08$	67 14
$\varrho : t = (\bar{1}01) : (021)$	$= 67\ 37$	67 38
$r : \omega = (101) : (\bar{1}11)$	$= 80\ 34$	80 40 appr.
$\varrho : o = (\bar{1}01) : (111)$	$= 80\ 38$	80 40 appr.

	Berechnet:	Beobachtet:
$x : o = (221) : (\bar{1}11)$	$= 16°\,48'$	$16°\,50'$
$\xi : \omega = (\bar{2}21) : (\bar{1}11)$	$= 17\ 32$	$17\ 32$
$\dot{x} : t = (221) : (021)$	$= 38\ 38$	$38\ 38$
$o : c = (111) : (001)$	$= 49\ 29$	$49\ 26$

Spaltbarkeit: vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Eine optische Untersuchung wird durch die Beschaffenheit der Fläche c sehr erschwert; es ist nur schiefe Auslöschung wahrnehmbar; optische Axe ist auf c keine sichtbar, doch konnte auch auf den übrigen Flächen keine wahrgenommen werden.

Spez. Gewicht: 1,458; Mol.-Gewicht = 198,10; Mol.-Vol. = 135,87.

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}6289 : 5{,}2552 : 4{,}5952.$$

Die o-o'-Biphenyldikarbonsäure (Diphensäure), $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, wurde von Bodewig[1]) ausführlich beschrieben. Sie krystallisiert nach dem Genannten monoklin, $a : b : c = 1{,}1389 : 1 : 1{,}2065$, $\beta = 91°\,48'$; Schmelzpunkt 226°. Spaltbarkeit: nach {001} und {100} deutlich; optische Axenebene {010}, Axenwinkel sehr groß.

Auch eine Anzahl von Derivaten dieser Säure ist bereits beschrieben; erwähnt soll davon werden der

Diphensäure-Methyläther, $CH_3O_2CC_6H_4 \cdot C_6H_4CO_2CH_3$, der von Calderon[2]) untersucht wurde. Er krystallisiert monoklin, $a : b : c = 0{,}5514 : 1 : 1{,}2088$; $\beta = 91°\,54\frac{1}{2}'$; spaltbar nach $\{10\bar{1}\}$, optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Para-Derivate.

Von den Monohalogeniden sind drei bekannt, die ich alle zur Verfügung hatte. Das **p-Fluorbiphenyl** stellte ich durch Umsetzen von *p*-Brombiphenyl mit Silberfluorid im Schießrohr dar; da es immer nur ein feines Pulver war und nicht krystallisierte, verfolgte ich den Körper nicht näher, er enthielt aber kein Brom; beigemengtes Oxybiphenyl kann man mit Natronlauge entfernen. Das **p-Chlorbiphenyl**, $C_6H_5 \cdot C_6H_4Cl$, dargestellt nach Schultz[3]) als weiße, feinkrystallinische Masse vom Schmelzpunkt 75°, bildete keine meßbar großen Krystalle. Es bestand aus feinen prismatischen Nadeln mit schiefer Auslöschung und nicht näher bestimmbaren, aber wohlausgebildeten Endformen. Das Krystallsystem ist wohl monoklin.

1) Diese Zeitschr. **3**, 413.
2) Ebenda 1881, **5**, 301.
3) Liebigs Annalen 1874, **174**, 209.

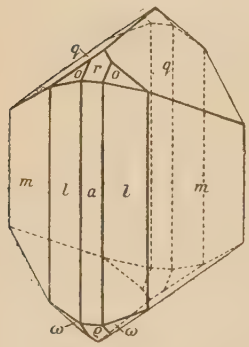
Als **p-Brombiphenyl**, $C_6H_5 \cdot C_6H_4Br$, Schmelzpunkt 89°, erhielt ich von Schultz[1]) ein Präparat, das nur einmal aus Alkohol winzige Krystalle bildete, deren krystallographische Eigenschaften so sehr denen des *p-p'*-Dibrombiphenyls glichen, daß ich die beiden Körper auf Identität untersuchte. Dieselbe blieb denn auch nicht länger zweifelhaft; nicht nur die Winkel, auch das spez. Gewicht, die optischen Eigenschaften und das Ergebnis einer Brombestimmung zeigten deutlich, daß es Krystalle von *p-p'*-Dibrombiphenyl waren, mit dem das Schultzesche Präparat verunreinigt war[2]). Das *p*-Brombiphenyl ist auch bei Schuchardt käuflich, und der von dort bezogene Körper konnte nie in meßbaren Krystallen erhalten werden, ebensowenig wie die Hauptmasse des Schultzeschen Präparates, dem es vollständig glich. Unter dem Mikroskop sind prismatische Kryställchen erkennbar mit oft zahlreichen Endflächen und schiefer Auslöschung, vielleicht monoklin. Der Schmelzpunkt dieser Aggregate war 89°.

Das **p-Jodbiphenyl**, $C_6H_5 \cdot C_6H_4J$, dargestellt nach Schlenk[3]), ist eine gelbliche, pulverige Masse vom Schmelzpunkt 112°, die ich nicht zur Krystallisation bringen konnte.

Von den Dihalogeniden sind alle vier bekannt.

p-p'-Difluorbiphenyl, $FlC_6H_4 \cdot C_6H_4Fl$, Schmelzpunkt 89°. (Dargestellt von Schultz nach Wallach und Heusler[4]).

Fig. 12.



Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}1021 : 1 : 0{,}69540$; $\beta = 96° 08'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{210\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Aus Alkohol Krystalle mit vorherrschend m, l und q, untergeordnet a, r, o, ϱ, ω; die Prismen sind meist schlecht entwickelt und kaum meßbar, die Endflächen aber vorzüglich. Aus Äther und Benzol langprismatische Krystalle mit m, l, q und a, selten und ganz klein r, ϱ, o und ω; alle Flächen, auch die der Prismen, gut entwickelt. Ebenso aus Schwefelkohlenstoff, aber die Krystalle meist kurzprismatisch. Aus Äthyl- und Amylacetat,

1) Liebigs Annalen 1874, **174**, 207.

2) Auch wuchsen die Kryställchen, in eine gesättigte Lösung des *p-p'*-Dibrombiphenyls gebracht, nach allen Seiten fort.

3) Liebigs Annalen 1909, **368**, 303.

4) Ebenda 1886, **235**, 271; der Körper läßt sich auch durch Umsetzung von *p-p'*-Dibrombiphenyl mit Silberfluorid im Schießrohr bei 150° in guter Ausbeute erhalten; der Schmelzpunkt ist 89°; alle Eigenschaften stimmten mit dem nach Wallach dargestellten Körper überein, nachdem beigemengtes Biphenol mit Natronlauge entfernt worden war.

Aceton, Chloroform und Xylol krystallinische Aggregate mit tafeliger Ausbildung, aber ohne bestimmbare Flächen; auch eine optische Untersuchung dieser Modifikation ist nicht möglich, doch ist es die nämliche wie die beschriebene, da sie das gleiche spez. Gewicht und denselben Schmelzpunkt hat (Fig. 12).

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*69° 04′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*58 12
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	63° 14′	63 10
$r : q = (101) : (011) =$	—	*44 20
$a : r = (100) : (101) =$	53 32	53 36
$a : c = (100) : (001) =$	83 52	—
$o : c = (111) : (001) =$	41 03	—
$m : o = (110) : (111) =$	44 49	44 46
$m' : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	49 05	49 14
$a : o = (100) : (111) =$	58 43	58 42
$o : q = (111) : (011) =$	26 14	26 14
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	66 36	66 24
$l : l = (210) : (2\bar{1}0) =$	57 26	57 30
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	95 14	95 10
$l : r = (210) : (101) =$	58 35	58 41
$r : \omega = (101) : (\bar{1}11) =$	68 18	68 12
$h : o = (210) : (111) =$	46 24½	46 19
$o : \varrho = (111) : (\bar{1}01) =$	67 42	67 29
$l : q = (210) : (011) =$	69 31	69 42
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	62 12	62 12
$m : r = (110) : (101) =$	66 23	66 31
$l : \omega = (210) : (\bar{1}11) =$	53 12	53 10
$m : q = (110) : (011) =$	61 26	61 30
$q : \varrho = (011) : (\bar{1}01) =$	46 53	46 50
$o : q' = (111) : (0\bar{1}1) =$	70 56	70 52½

Spaltbarkeit: unvollkommen nach {001}, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Zwillingsbildungen nach $r\{101\}$ sind bei den nach der c-Axe verlängerten Krystallen nicht selten.

Durch die Flächen von $m\{110\}$ ist je eine optische Axe sichtbar unter einem scheinbaren Winkel von etwa 35° für *Na*-Licht (in Luft); die Auslöschungsschiefe auf m gegen die c-Axe beträgt etwa 15°, Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Spez. Gewicht: 1,361: Mol.-Gewicht = 190,01; Mol.-Vol. = 139,7.

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}2606 : 5{,}6806 : 3{,}9501.$$

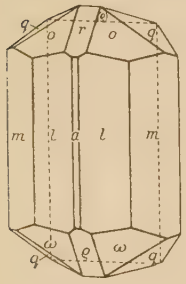
p-p'-Dichlorbiphenyl, $ClC_6H_4 \cdot C_6H_4Cl$. Schmelzpunkt 148°.
(Dargestellt nach Schultz[1].)

Monoklin prismatisch, $a : b : c = 1{,}1504 : 1 : 0{,}71594$; $\beta = 96° 53'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{210\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$, $x\{\bar{2}11\}$, $y\{301\}$, $z\{501\}$.

Aus Alkohol, Äther und Aceton Krystalle, die denen der Fluorverbindung völlig gleichen, vorherrschend m, l und q, untergeordnet r, ϱ, o und ω, wozu noch ganz klein c treten kann (vgl. Fig. 12). Aus wässerigem Alkohol bisweilen in ziemlich großen Krystallen eine Form, die eine Polarität nach der a-Axe vortäuscht: m, l, a, o, r und q wie sonst auf der Vorderseite entwickelt, auf der Rückseite fehlt l gänzlich, m ist kleiner, $a'(\bar{1}00)$ dagegen außerordentlich groß; sonst findet sich nur noch ϱ. Die Flächen von o, ω, v und ϱ sind weit größer, q kleiner als gewöhnlich (Fig. 13). Die Krystalle liegen auf $(\bar{1}00)$ auf, und dadurch scheint diese Ausbildung bedingt zu sein; mittels Ätzfiguren und Elektrisierung läßt sich nachweisen, daß keine Polarität vorhanden ist, auch nahmen die nämlichen Krystalle bei weiteren Versuchen normalen Habitus an. Aus Aceton manchmal x neben o, die Krystalle meist kurzprismatisch, ebenso aus Schwefelkohlenstoff. Aus Kohlenwasserstoffen, Äthyl- und Amylacetat nach der c-Axe langprismatische Krystalle, oft nur m und q, dazu l, das mit q auch allein auftritt, oder m und l gleich groß; a fehlt meistens oder tritt stark zurück, ebenso fehlen andere Endflächen als q; nur r, ϱ oder eine o-Fläche treten untergeordnet dazu. Ebenso aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Krystalle haben lebhaften Diamantglanz, die Flächenbeschaffenheit ist durchweg gut, nur c ist stets etwas gerundet.

Fig. 13.



	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*69° 31′
$l : l = (210) : (2\bar{1}0) =$	—	*59 27
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	97° 35′	97 30
$a : r = (100) : (101) =$	—	*53 46
$a : c = (100) : (001) =$	83 07	83 10
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	62 34	62 39
$a : o = (100) : (111) =$	57 32½	57 40
$o : q = (111) : (011) =$	26 48½	26 42
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	67 25	67 27
$l : r = (210) : (101) =$	59 07	59 18

1) Liebigs Annalen 1881, **207**, 339.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : \omega = (101) : (\bar{1}01) =$	67° 04′	67° 12′
$l : o = (210) : (111) =$	44 48	44 37
$o : c = (111) : (001) =$	40 36	40 24
$l : c = (210) : (001) =$	84 01½	84 00 appr.
$o : \varrho = (111) : (\bar{1}01) =$	66 20	66 30′
$l : q = (210) : (011) =$	68 24	68 23
$m : r = (110) : (101) =$	67 05	67 17
$r : q = (101) : (011) =$	45 03	45 00
$m : o = (110) : (111) =$	44 52	44 39
$\overline{m} : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	49 35	49 40
$m : q = (110) : (011) =$	60 20	60 20
$q : \varrho = (011) : (\bar{1}01) =$	45 58	46 02
$r : o = (101) : (111) =$	29 25	29 24
$\varrho : \omega = (\bar{1}01) : (\bar{1}11) =$	32 14	32 14
$\bar{l} : \omega = (\bar{2}10) : (\bar{1}11) =$	45 20	45 28
$x : \bar{a} = (\bar{2}11) : (\bar{1}00) =$	47 20	47 21
$x : x = (\bar{2}11) : (\bar{2}\bar{1}1) =$	50 40	50 44
$y : a = (301) : (100) =$	26 33	26 31½
$y : l = (301) : (210) =$	39 02	39 00
$y : m = (301) : (110) =$	53 53½	54 00
$z : a = (501) : (100) =$	17 04½	17 01
$z : l = (501) : (210) =$	33 53	33 54
$z : m = (501) : (110) =$	50 58	51 02

Spaltbarkeit: unvollkommen nach c, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Zwillingsbildungen nach $r\{101\}$ sind besonders an den nach der c-Axe langprismatischen Krystallen nicht selten.

Auf $m\{110\}$ ist je eine optische Axe sichtbar unter einem Winkel von etwa 25—30° für *Na*-Licht (in Luft); Auslöschungsschiefe auf m gegen die x-Axe etwa 12°, Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auf einer Platte senkrecht zu c geschliffen ist nichts zu sehen.

Spez. Gewicht: 1,439; Mol.-Gewicht = 222,98; Mol.-Vol. = 154,95.

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}6080 : 5{,}7440 : 4{,}1123.$$

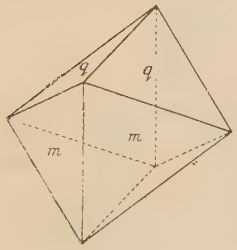
p-p′-Dibrombiphenyl, $BrC_6H_4.C_6H_4Br$. Schmelzpunkt 164°.
(Erhalten von Schultz.)

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}1152 : 1 : 0{,}6942$; $\beta = 96° 38′$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{210\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$; $n\{120\}$, $v\{310\}$, $x\{\bar{1}11\}$, $u\{301\}$, $y\{121\}$, $\xi\{\bar{1}21\}$.

Der Körper wurde schon von Shadwell[1]) untersucht; dieser beobachtete $m\{110\}$ und $q\{011\}$, untergeordnet noch $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$. Angaben über Lösungsmittel fehlen, doch entspricht die Kombination der aus Benzol und Ligroïn erhaltenen, worauf auch die von Shadwell angegebene Streifung der Prismenflächen parallel der Kante $m:q$ hindeutet, die ich sonst nirgends beobachten konnte. Carnelley und Thomson[2]) geben an, daß sie an diesem Körper eine Dimorphie beobachteten: aus Schwefelkohlenstoff erhielten sie zwei Modifikationen, eine in Prismen und eine in Oktaëdern, letztere oft sehr vollkommen. Durch mechanische Auslese getrennt, krystallisierten die Prismen und Oktaëder nur wieder in der gleichen Form. Beide schmolzen bei 162° und unterschieden sich nur dadurch, daß die Oktaëder in Alkohol-Äther weniger löslich waren als die Prismen. Um eine Dimorphie handelt es sich hier nicht, nur um eine etwas verschiedene äußere Ausbildung; bei zahlreichen Krystallisationen aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich zwar nie so sehr verschiedene Formen, wohl aber neben langprismatischen Krystallen solche, die durch etwa gleich große Entwicklung vom m und q einem Oktaëder glichen, wenn sie auch nie so vollkommen wie Fig. 14 waren. Zweifellos sind dies die Oktaëder der genannten Forscher; beim Umkrystallisieren behielten sie übrigens ihren Habitus nicht bei. Gewöhnlich kommt aus Schwefelkohlenstoff eine kurzprismatische Kombination von m, l, klein a, als Endflächen gleich groß q, o, ω, r und ϱ, selten und ganz untergeordnet c; die Krystalle sind oft modellartig ausgebildet. Aus Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyl- und Amylacetat sowie Mischungen davon ebenfalls kurzprismatische Krystalle mit vorherrschend m, l und q; a, r, ϱ, o und ω treten mehr zurück, der Habitus gleicht Fig. 12. Aus allen diesen Lösungsmitteln nur selten nach der c-Axe langprismatische Krystalle, immer dagegen aus Kohlenwasserstoffen, besonders aus Benzol. Als Prisma tritt meist nur m auf, als Endform q, daneben untergeordnet r und ϱ, sehr selten o und ω. Bei langprismatischer Entwickelung aus Aceton überwiegt l und tritt neben a auch allein auf. $\bar{a}(\bar{1}00)$ fehlt meistens. In der Zone $[\{110\}—\{001\}]$ finden sich noch andere, nie meßbare Pyramiden angedeutet. Die Krystalle sind meist an beiden Enden ausgebildet und haben lebhaften Diamantglanz, die Flächenbeschaffenheit ist gut; nur die Prismen sind oft gestreift, aus Kohlenwasserstoffen parallel $m:q$, aus den anderen Lösungsmitteln parallel $l:x$.

Fig. 14.

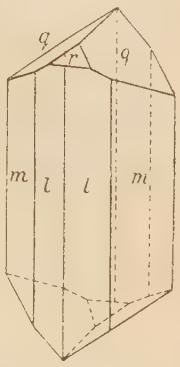


1) Diese Zeitschr. **5**, 300.

2) Journal of chemical Society 1885, **47**, 588.

Wie schon erwähnt, fanden sich einmal in einer Krystallisation von angeblich (und auch vorherrschend) *p*-Brombiphenyl aus Alkohol winzige Kryställchen von *p*-*p*′-Dibrombiphenyl; diese zeigten zweierlei Ausbildungsformen: entweder langprismatisch nach der *c*-Axe mit *m*, *l* und *q*, dazu untergeordnet *r* (Fig. 15), selten daneben ganz klein *y*, *ξ*, ein einziges Mal *n*, *x*, *v* und *u*. Dann eine Kombination von *l*, *o*, *w* und *q*, gleich groß, dazu viel kleiner *r*. Einige Male infolge wechselnder Größe der Flächen ganz unregelmäßige Krystalle. Die Formen *a*, *c* und *ϱ* fehlten, *n*, *v*, *x*, *u*, *y* und *ξ* fanden sich nur bei dieser Krystallisation, deren Habitus von dem oben beschriebenen gänzlich verschieden ist; gleichwohl ist es derselbe Körper, wenn auch die physikalischen Konstanten etwas abweichen und daher hier wiedergegeben werden. Der Schmelzpunkt ist 162°.

Fig. 15.



		Mieleitner		Shadwell
		Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$q:q$	$=(011):(0\bar{1}1)=$	—	*69° 32′	69° 14′
$l:l$	$=(210):(2\bar{1}0)=$	—	*58 16	—
$m:m$	$=(110):(1\bar{1}0)=$	96° 12′	95 56	96 14
$a:r$	$=(100):(101)=$	53 26	53 31	—
$a:c$	$=(100):(001)=$	83 22	83 20	82 26
$r:\varrho$	$=(101):(\bar{1}01)=$	63 12½	63 28	—
$a:o$	$=(100):(111)=$	58 40	58 34	—
$\bar{a}:\omega$	$=(\bar{1}00):(\bar{1}11)=$	67 36	67 34	—
$o:q$	$=(111):(011)=$	25 50	25 40	—
$l:r$	$=(210):(101)=$	58 49	58 40	—
$r:\omega$	$=(101):(\bar{1}11)=$	67 29	67 35	—
$l:o$	$=(210):(111)=$	46 16	46 16	—
$l:c$	$=(210):(001)=$	84 12½	84 06	—
$o:\varrho$	$=(111):(\bar{1}01)=$	66 50	66 52	—
$l:q$	$=(210):(011)=$	68 32	68 40	—
$m:r$	$=(110):(101)=$	66 20	66 20	66 01
$r:q$	$=(101):(011)=$	44 26	44 25	44 26½
$m:o$	$=(110):(111)=$	44 50	44 48	—
$\bar{m}:\omega$	$=(\bar{1}10):(\bar{1}11)=$	49 09	49 07	—
$o:c$	$=(111):(001)=$	40 44½	40 40	—
$m:q$	$=(110):(011)=$	60 54½	61 02	60 29
$q:\varrho$	$=(011):(\bar{1}01)=$	—	*46 32	47 01½
$r:o$	$=(101):(111)=$	29 13	29 14½	—
$\varrho:\omega$	$=(\bar{1}01):(\bar{1}11)=$	31 48	31 43	—

	Mieleitner		Shadwell
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$\bar{l} : \omega = (\bar{2}10) : (\bar{1}11)$	$= 53^\circ\ 52'$	$53^\circ\ 57'$	—
$\overline{m} : o = (\bar{1}10) : (111)$	$= 66\ 50$	$66\ 41$	—
$\bar{l} : q = (\bar{2}10) : (011)$	$= 78\ 21$	$78\ 37\frac{1}{2}$	—

Für die zweite Gruppe von Krystallen ergibt sich folgendes Axenverhältnis: $a : b : c = 1{,}1343 : 1 : 0{,}70237;\ \beta = 97^\circ 23'$

auf Grund der folgenden Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 96^\circ\ 43'$	$96^\circ\ 30'$
$l : l = (210) : (2\bar{1}0)$	$= 58\ 42$	$58\ 42$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$=$ —	$*69\ 43$
$q : r = (011) : (101)$	$=$ —	$*44\ 30$
$l : q = (210) : (011)$	$= 68\ 09\frac{1}{2}$	$68\ 18$
$m : q = (110) : (011)$	$= 60\ 03$	$60\ 19$
$\overline{m} : q = (\bar{1}10) : (011)$	$=$ —	$*69\ 05$
$\bar{l} : q = (\bar{2}10) : (011)$	$= 79\ 09$	$78\ 58$
$a : r = (100) : (101)$	$= 52\ 59$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 82\ 37$	—
$v : v = (310) : (3\bar{1}0)$	$= 41\ 06$	$41\ 12$
$a : q = (100) : (011)$	$= 83\ 57$	—
$\bar{l} : x = (\bar{2}10) : (\bar{4}11)$	$= 24\ 30$	$24\ 33$
$q : x = (011) : (\bar{4}11)$	$= 71\ 29$	$71\ 17$
$n : n = (120) : (\bar{1}20)$	$= 27\ 58$	$28\ 07$
$u : l = (301) : (210)$	$= 38\ 44$	$38\ 50$
$u : r = (301) : (101)$	$= 26\ 28$	$26\ 31$
$u : q = (301) : (011)$	$= 62\ 47$	$62\ 42$
$u : m = (301) : (110)$	$= 53\ 30$	$53\ 22$
$\bar{a} : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 63\ 40\frac{1}{2}$	—
$q : \xi = (011) : (\bar{1}21)$	$= 29\ 31$	$29\ 33$
$a : o = (100) : (111)$	$= 58\ 19\frac{1}{2}$	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	$= 53\ 43\frac{1}{2}$	$53\ 40$
$y : \xi = (121) : (\bar{1}21)$	$= 39\ 23\frac{1}{2}$	$39\ 30$ appr.
$r : y = (101) : (121)$	$= 48\ 45\frac{1}{2}$	$48\ 42$
$\varrho : \xi = (\bar{1}01) : (\bar{1}21)$	$= 51\ 56$	$52\ 0$ appr.
$m : y = (110) : (121)$	$= 34\ 21$	$34\ 30$
$l : y = (210) : (121)$	$= 44\ 21\frac{1}{2}$	$44\ 29$
$y : q = (121) : (011)$	$= 25\ 51$	$25\ 54$
$\overline{m} : \xi = (\bar{1}10) : (\bar{1}21)$	$= 39\ 32\frac{1}{2}$	$39\ 30$
$m : \xi = (110) : (\bar{1}21)$	$= 66\ 01$	$66\ 00$ appr.
$r : \xi = (101) : (\bar{1}21)$	$= 73\ 56$	$73\ 58$
$m : c = (110) : (001)$	$= 85\ 06$	—

Spaltbarkeit: Die von Shadwell wahrgenommene unvollkommene Spaltbarkeit nach {010} konnte ich nicht beobachten; auf allen Flächen muscheliger Bruch.

Zwillingsbildungen nach $r\{101\}$ sind an den langprismatischen Krystallen der ersten Gruppe häufig; aus Benzol auch Durchkreuzungszwillinge nach $q\{011\}$. Bei den Krystallen der zweiten Gruppe finden sich Zwillinge nach r, aber nie an den prismatischen Krystallen.

Durch jede Prismenfläche erblickt man eine optische Axe unter einem scheinbaren Winkel von etwa 30—35° für *Na*-Licht (in Luft); Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, Auslöschnngsschiefe auf m etwa 45° gegen die c-Axe. Auf einer Platte parallel zur Basis geschliffen ist nichts zu sehen.

Spez. Gewicht: 1,897 (2. Gruppe: 1,894); Mol.-Gewicht: 311,90; Mol.-Vol.: 164,42.

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}6683 : 5{,}9797 : 4{,}1511.$$

Das **p-p'-Dijodbiphenyl**, $JC_6H_4.C_6H_4J$, dargestellt von Schultz und Schmidt[1]), ist eine gelbe, pulverförmige Masse vom Schmelzpunkt 202°. Es war nicht zur Krystallisation zu bringen; auf in gesättigte Lösungen eingehängte Krystalle der Bromverbindung schlug es sich amorph nieder; isomorphe Mischungen mit dem Bromkörper krystallisierten nicht.

Im Anschluß an die Dihalogenide stellte Schultz[2]) das **p-p'-Dicyanbiphenyl**, $CNC_6H_4.C_6H_4CN$, dar. Es ist ein braungelbes Pulver vom Schmelzpunkt 232°, das sehr schwer zur Krystallisation zu bringen ist. Ich erhielt lediglich aus Eisessig feine Nadeln von gerader Auslöschung, allem Anschein nach rhombische Prismen, als deren Endform die Basis und winzige Pyramiden auftraten; meßbare Krystalle waren nie zu erhalten; bei den wenigen genügend großen Nadeln gestattete die Flächenbeschaffenheit keine Messung. Auch hier versuchte ich durch Mischung mit dem Difluorid und Dichlorid, sowie durch Impfen mit diesen Körpern Krystalle zu erhalten, was aber nicht gelang.

p-p'-Bitolyl (Dimethyl-Biphenyl), $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$, Schmelzpunkt 125°. (Erhalten von R. Reverdy[3]).)

Der Körper wurde von Zincke[4]) dargestellt und von G. Rath[5]) krystallographisch beschrieben. Die folgenden Angaben beruhen auf eigenen Beobachtungen.

---

1) Liebigs Annalen 1881, **207**, 333.

2) Aus diazotiertem Benzidin mit Cyankalium und Kupfercyanür.

3) Noch unveröffentlicht.

4) Th. Zincke, Zur Kenntnis der Ditolyle. Ber. d. d. chem. Ges. 1871, **4**, 396.

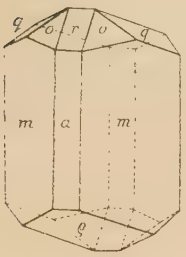
5) Ebenda, 397.

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}1722 : 1 : 0{,}71373$; $\beta = 94° 20'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $o\{111\}$, $l\{210\}$, $n\{120\}$.

Aus Äther Krystalle langprismatisch nach der c-Axe, bestehend aus m und q; untergeordnet treten a, r und ϱ auf, selten und ganz klein o, aber stets alle vier Flächen gleichmäßig entwickelt; l und n vereinzelt und ganz klein. Ebenso aus Gasolin, Ligroïn, Benzol und Xylol; aus den Kohlenwasserstoffen meist drusenartig erwachsene Aggregate mit großen, nur an einem Ende ausgebildeten Krystallen. Ähnlich aus Chloroform, Aceton und Amylacetat, nur daß die Formen a, r, ϱ und o meist noch mehr zurücktreten oder ganz fehlen. Aus Alkohol stark verwachsene, nach m tafelig ausgebildete Aggregate. Fig. 16.

Fig. 16.



	Mieleitner		Rath
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*98° 55′	98° 42′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	*70 38	69 42
$\bar{m} : q = (\bar{1}10) : (011) =$	—	*66 25	66 00
$r : c = (101) : (001) =$	30° 06′	—	—
$r : q = (101) : (011) =$	45 09	45 12	—
$a : r = (100) : (101) =$	55 34	55 31	—
$r : o = (101) : (111) =$	30 29	30 30	—
$a : o = (100) : (111) =$	60 50	60 52	—
$o : q = (111) : (011) =$	25 38	25 38	—
$m : o = (110) : (111) =$	45 18½	45 19	45 29
$m : q = (110) : (011) =$	61 18	61 20	—
$o : c = (111) : (001) =$	41 52½	—	—
$l : l = (210) : (2\bar{1}0) =$	60 37	60 41	—
$n : n = (120) : (1\bar{2}0) =$	133 42	133 47	—
$r : \varrho = (101) : (\bar{1}01) =$	62 34	62 41	—
$q : \varrho = (011) : (\bar{1}01) =$	46 33	46 37	—
$\varrho : o = (\bar{1}01) : (111) =$	66 36	66 40 appr.	—

Spaltbarkeit unvollkommen nach $b\{010\}$ und $c\{001\}$.

Die Auslöschungsschiefe auf m beträgt etwa 15°; auf m erblickt man je eine optische Axe unter einem Winkel von ungefähr 50°; die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu $\{010\}$.

Die von Rath[1]) beobachteten Durchkreuzungszwillinge nach ϱ konnte ich ebenfalls finden, dazu noch solche nach $r\{101\}$.

1) a. a. O., daselbst auch Figuren dieser Zwillinge.

Spez. Gewicht: 1,102; Mol.-Gewicht: 182,11; Mol.-Vol.: 165,25.

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}8344 : 5{,}8304 : 4{,}1614.$$

Beide Nitroverbindungen sind bekannt und wurden von mir untersucht.

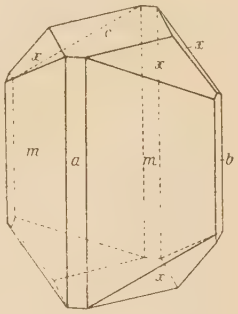
p-Nitrobiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4NO_2$. Schmelzpunkt 113°.
(Erhalten von Schultz.)

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 1{,}0218 : 1 : 0{,}6629$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $x\{121\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $y\{189\}$.

Aus Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyl- und Amylacetat, Methylalkohol, Xylol und Benzol nadelige, nach der c-Axe langprismatische Krystalle mit m und c. Selten daneben noch a und b, meist nur (100) und (010) ohne Gegenflächen. Auch fehlt c oft und statt dessen begrenzen steile, nie meßbare Pyramiden und Domen die Krystalle. Sehr selten eine Fläche von x, nie mehr und stets untergeordnet neben c. Aus Aceton mehr oder weniger kurzprismatische, durch vorherrschende Entwickelung zweier Prismenflächen oft dicktafelige Krystalle, meist mit sanduhrförmig angeordneten Flüssigkeitseinschlüssen. Selten fehlen a und b, m herrscht stets vor und ist oft durch Streifung gestört, neben dem vorherrschenden c finden sich alle acht Flächen von x; aus Eisessig sowie aus Mischungen von Aceton und Eisessig sehr klare, langprismatische Krystalle mit m, b, a, c und x; modellartige Ausbildung wie Fig. 17 ist nicht selten. Besonders große Krystalle aus Mischungen von Aceton und Amylacetat; an einem derselben ganz klein o, aber alle acht Flächen. Nicht selten ist neben der Basis ein sehr steiles Brachydoma vorhanden, das aber nicht meßbar ist und aus zahlreichen Vicinalflächen besteht; manchmal an Stelle von x steile Pyramiden, ebenfalls nicht meßbar; ein einziges Mal konnte eine als y bestimmt werden (aus Eisessig). Die steilen Brachydomen und Pyramiden schließen einander aus. Die Ätzfiguren sind auf allen Flächen normal, eine Polarität ist nicht vorhanden.

Fig. 17.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*45° 37′
$x : c = (121) : (001) =$	—	*36 25
$c : q = (001) : (011) =$	33° 32½′	—
$a : r = (100) : (101) =$	57 02	—
$a : n = (100) : (120) =$	63 55	—
$x : x = (121) : (1\bar{2}1) =$	64 26	64 30

	Berechnet:	Beobachtet:
$x : x$	$= (121) : (\bar{1}21) = 30°16'$	$30°16'$
$m : x$	$= (110) : (121) = 55\ 41$	$55\ 54$
$m : o$	$= (110) : (111) = 48\ 14\frac{1}{2}$	$48\ 08$
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}11) = 55\ 24$	$55\ 40$ appr.
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1) = 53\ 00$	$53\ 07$
$y : b$	$= (189) : (010) = 30\ 32$	$30\ 34$

Spaltbarkeit: nach a und b wird durch Flüssigkeitseinschlüsse eine Spaltbarkeit vorgetäuscht. An ganz reinen Krystallen ist sie nach diesen Richtungen nicht wahrnehmbar, aber deutlich nach m und c.

Zwillingsbildungen nach q nicht selten.

Auf einer Platte parallel c geschliffen erblickt man beide optische Axen unter sehr großem Winkel; die zweite Mittellinie steht senkrecht auf c; Ebene der optischen Axen ist b.

Spez. Gewicht = 1,328; Mol.-Gewicht = 199,08; Mol.-Volumen = 149,1.

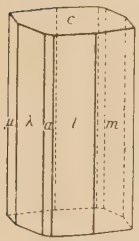
$$\chi : \psi : \omega = 6{,}1696 : 6{,}0380 : 4{,}0025.$$

p-p'-Dinitrobiphenyl, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NO_2$. Schmelzpunkt 233°.

(Erhalten von Schultz.)

Triklin pinakoidal; $a : b : c = 1{,}1878 : 1 : ?$; $\alpha = 57°52'$; $\beta = 92°15'$; $\gamma = ?$

Fig. 18.



Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{\bar{1}10\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $l\{210\}$, $\lambda\{\bar{2}10\}$.

Aus allen organischen Lösungsmitteln lange Nadeln, oft zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt und so fein, daß sie nicht meßbar sind. Sie bestehen zumeist nur aus m, μ und c; aus Amylacetat meßbare Krystalle mit m, μ, n, ν, a und c; a stets schmal. Pyramiden oder Domen nie auch nur angedeutet, höchstens als Vicinalflächen. Die Prismenflächen sind meist gestreift, am besten entwickelt ist c. Fig. 18.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : n$	$= (100) : (210) =$ —	$*39°09'$
$n : m$	$= (210) : (110) =$ —	$*18\ 39$
$a : b$	$= (100) : (010) = 88°13'$	—
$\mu : m$	$= (\bar{1}10) : (110) = 64\ 51$	$64\ 57$
$\mu : \nu$	$= (\bar{1}10) : (\bar{2}10) = 21\ 49$	$21\ 50$
$a : c$	$= (100) : (001) =$ —	$*87\ 41\frac{1}{2}$
$n : c$	$= (210) : (001) =$ —	$*89\ 30\frac{1}{2}$
$b : c$	$= (010) : (001) = 87\ 52$	—

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : c = (110) : (001)$	$= 86°\,51'$	$86°\,54'$
$\mu : c = (\bar{1}10) : (001)$	$= 89\ 42$	$89\ 38$
$\nu : c = (\bar{2}10) : (001)$	$= 89\ 02$	$89\ 00$

Spaltbarkeit: deutlich nach c, gut nach m; die Nadeln zeigen Spaltrisse nach dieser Richtung.

Die optischen Eigenschaften konnten nicht näher untersucht werden; in Kanadabalsam zeigen die Nadeln deutlichen Pleochroismus von hellgelb nach farblos, die Auslöschungsschiefe auf m beträgt 14°.

Spez. Gewicht = 1,445; Mol.-Gewicht = 244,08; Mol.-Volumen = 168,91.

$$\chi : \psi : \omega = ?$$

Auch die beiden Amidoverbindungen sind bekannt. Das **p-Amidobiphenyl**, $C_6H_5 . C_6H_4NH_2$, hergestellt durch Reduktion aus der Nitroverbindung nach Schlenk und Weickel[1], ist ein braungelbes, bei 49° schmelzendes Pulver, das nicht krystallisierte.

p-p'-Diamidobiphenyl, $NH_2C_6H_4 . C_6H_4NH_2$, Schmelzpunkt 122°. (Kauflich von Kahlbaum.)

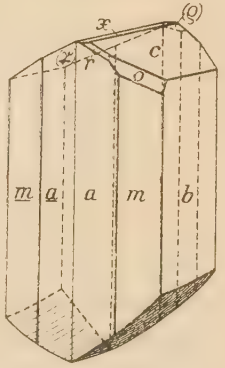
Triklin asymmetrisch; $a : b : c = 1{,}3276 : 1 : 0{,}74705$.

$$\alpha = 119°57'; \ \beta = 93°14'; \ \gamma = 99°34'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $n\{\bar{1}20\}$, $d\{\bar{2}10\}$, $\mu\{\bar{1}10\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $x\{0\bar{2}3\}$, $c\{001\}$, $\gamma\{00\bar{1}\}$, $\alpha\{\bar{1}00\}$.

Der Körper ist nur schwer zur Krystallisation zu bringen. Aus den meisten organischen Lösungsmitteln und aus heißem Wasser bei langsamem Abkühlen kommen feine Blättchen, nicht meßbar und auch optisch nicht untersuchbar. Aus Chloroform kommt ein triklines Additionsprodukt, ebenso aus Aceton. Das Diamidobiphenyl krystallisiert aus Amylacetat, und zwar stets in Zwillingen; die b-Axe ist Zwillingsaxe, die beiden Individuen sind um 180° gegeneinander gedreht, wodurch die Prismenzone pseudomonoklin wird; doch fehlt jede Spur von Pyroelektrizität nach der a-Axe. Die Krystalle sind stets nur an einem Ende ausgebildet, und hier treten auf: vorherrschend c, daneben immer untergeordnet x: seltener und klein o, r und ϱ; ω nur einmal an einem Krystall, bei dem auch ein größerer Teil der linken Hälfte entwickelt war. Sonst wird diese gebildet von γ des Zwillings-

Fig. 19.



1) Liebigs Annalen 1909, **368**, 303.

krystalls; andere Endflächen als γ nie auch nur angedeutet. Die Ätzfiguren auf c und γ liegen nicht symmetrisch zu ihrer Kante, ein Beweis, daß der Körper der triklin-asymmetrischen Klasse angehört. Die untere Hälfte ist stets gerundet und keine Fläche bestimmbar. Die Prismenzone wird gebildet von a, m, b, μ und n, wozu noch d und selten bei genügend großer Ausbildung des Krystalls α treten können. Die Beschaffenheit der Flächen ist gut (Fig. 19)[1].

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110)$	$= 32^\circ 29'$	$32^\circ 26'$
$m : b = (110) : (010)$	$= 49\ 00$	$48\ 46$
$b : n = (010) : (\bar{1}20)$	$=$ —	$*37\ 45$
$n : \mu = (\bar{1}20) : (\bar{1}10)$	$=$ —	$*22\ 31$
$\mu : d = (\bar{1}10) : (\bar{2}10)$	$= 17\ 49$	$17\ 48$
$a : c = (100) : (001)$	$=$ —	$*89\ 34$
$a : r = (100) : (101)$	$=$ —	$*43\ 49$
$a : o = (100) : (111)$	$= 51\ 15$	$51\ 22$
$a : \omega = (100) : (1\bar{1}1)$	$= 43\ 37$	$43\ 41$
$a : x = (100) : (0\bar{2}3)$	$= 94\ 13$	$94\ 24$
$m : o = (110) : (111)$	$= 29\ 09$	$29\ 16$
$m : x = (110) : (0\bar{2}3)$	$= 96\ 52$	$96\ 56$
$b : o = (010) : (111)$	$= 43\ 27$	$43\ 21$
$b : c = (010) : (111)$	$=$ —	$*60\ 20$
$m : c = (110) : (001)$	$= 73\ 16$	$73\ 25$
$b : r = (010) : (101)$	$= 63\ 20$	$63\ 28$
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	$= 43\ 34$	$43\ 39$
$c : \omega = (001) : (1\bar{1}1)$	$= 59\ 18$	$59\ 42$
$c : x = (001) : (0\bar{2}3)$	$= 36\ 41$	$36\ 40$
$c : n = (001) : (\bar{1}20)$	$= 65\ 05$	$64\ 57$
$c : \mu = (001) : (\bar{1}10)$	$= 73\ 15$	$73\ 30$
$x : n = (0\bar{2}3) : (\bar{1}20)$	$= 93\ 26$	$93\ 40$
$x : \mu = (0\bar{2}3) : (\bar{1}10)$	$= 90\ 41$	$90\ 48$
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 49\ 29$	$49\ 40$
$r : o = (101) : (111)$	$= 19\ 53$	$19\ 39$

Spaltbarkeit: deutlich nach a und b; nach den anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

Zwillingsbildungen: einfache Krystalle nicht vorhanden, nur Zwillinge mit der b-Axe als Zwillingsaxe; daneben noch eine andere Bildung: ein Zwilling der erwähnten Art tritt zu einem dritten Krystall in Zwillings-

[1] Da der Körper äußerlich von dem Benzidin in seiner sonstigen Gestalt stark abweicht, dachte ich an ein Additionsprodukt mit Amylacetat; genauere Prüfung zeigte jedoch, daß tatsächlich Benzidin vorlag.

bildung, wobei nur einer der beiden Zwillingskrystalle mit diesem dritten Krystall zusammenwächst, und zwar mit der a-Axe als Zwillingsaxe.

Es gelang mir nicht, Platten parallel zu c oder a ohne gänzliche Zermalmung so dünn zu schleifen, daß sie optisch untersuchbar waren; auf Platten parallel m bemerkt man kräftigen Pleochroismus.

Spez. Gewicht = 1,251; Mol.-Gewicht = 184,12; Mol.-Volumen = 147,17.

$$\chi : \psi : \omega = 7{,}4040 : 5{,}5808 : 4{,}1663.$$

Beide Oxyverbindungen sind bekannt. Das **p-Oxybiphenyl**, $C_6H_5 . C_6H_4OH$, stellte sich dar nach Keller[1]). Es ist ein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 154° und erwies sich zwar unter dem Mikroskop als krystallinisch, doch konnte ich keine meßbaren Krystalle erhalten; einige prismatische Nadeln hatten schiefe Auslöschung.

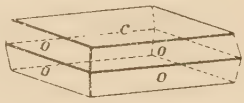
p-p'-Dioxybiphenyl, $HOC_6H_4 . C_6H_4OH$. Schmelzpunkt 273°. (Käuflich von Schuchardt).

Rhombisch bipyramidal; $a : b : c = 0{,}85556 : 1 : 4{,}0194$.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$.

Aus fast allen organischen Lösungsmitteln scheidet sich der Körper als scheinbar amorphes Pulver aus[2]), nur einmal aus Äther-Alkohol Krystalle, bestehend aus vorherrschend c mit o, dazwischen manchmal nicht bestimmbare Pyramiden angedeutet. Die Entwickelung ganz wie Fig. 20. Aus Schwefelkohlenstoff und Amylacetat auch feine Blättchen nach c, optisch bestimmbar; die (nicht meßbare) Begrenzung bildet o. Die bräunlichen Krystalle haben glänzende Flächen, die aber nicht sehr gut sind, so daß die Winkel um $1\frac{1}{2}$ bis 2° schwankten.

Fig. 20.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o : c = (111) : (001) =$	—	*80° 48′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*80 22
$o : \bar{o} = (111) : (\bar{1}11) =$	97° 02′	97 10
$a : m = (100) : (110) =$	40 37	—
$a : r = (100) : (101) =$	12 05	—
$c : q = (001) : (011) =$	76 02	—

Spaltbarkeit: vollkommen nach c, nach anderen Flächen nicht wahrnehmbar.

1) Diss., S. 31.

2) Durch Umsetzung von p-p'-Dibrombiphenyl mit feuchtem Silberoxyd erhielt ich ebenfalls diesen Körper, aber auch in Pulverform; die Erwartung, daß er bei dieser Darstellung besser krystallisieren würde, erfüllte sich nicht.

Zwillingsbildungen: einmal wurde ein Durchkreuzungszwilling nach {110} beobachtet und gemessen.

Ebene der optischen Axen ist {010}, die zweite Mittellinie steht senkrecht auf *c*; die optischen Axen sind bei dem großen Axenwinkel auch in Zedernöl nicht sichtbar.

Spez. Gewicht = 1,250; Mol.-Gewicht = 186,08; Mol.-Volumen = 159,51.

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}0741 : 3{,}5930 : 14{,}442.$$

Die den Orthoverbindungen entsprechenden Karbonsäuren sind bei den Paraderivaten nicht bekannt.

Ein **p-p'-Nitroamidobiphenyl**, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NH_2$, erhielt ich von Schultz, konnte es aber nicht zur Krystallisation bringen.

Ortho-Para-Derivate.

Von diesen sind nur wenige bekannt; die untersuchten seien hier angeführt.

o-p'-Dinitrobiphenyl, $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NO_2$, Schmelzpunkt 94°.
(Erhalten von Schultz).

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}0888 : 1 : 0{,}89461$; $\beta = 91° 57'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $s\{021\}$, $g\{104\}$, $d\{201\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $x\{221\}$.

Der Körper wurde schon von Fock[1]) und von Rinne[2]) beschrieben. Ersterer beschreibt nach der *b*-Axe verlängerte Krystalle mit *a*, *c*, *r*, $\{\bar{1}02\}$, $\{301\}$, *m* und *o*, eine Ausbildung, wie ich sie aus Alkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff beobachtete, nur daß *q* bisweilen klein dazutrat[3]). Rinne beobachtete an Krystallen aus Eisessig *c*, *a*, *m*, *r*, *d*, *o*, *x*, $\{021\}$, ϱ, $\{1.0.11\}$, $\{301\}$ und $\{\bar{1}02\}$; diese Krystalle sind tafelig nach *c*, von den anderen Flächen sind *s*, *o*, *m*, *r* und ϱ stets vorhanden, die übrigen treten untergeordnet dazu. Bei meinen Krystallisationen aus Eisessig treten noch einigemal *q*, *g* und *d* auf[4]). Dieselbe Kombination mit gleicher Ausbildung aus Aceton, bisweilen modellartige, völlig reine Krystalle. Aus Amylacetat langprismatische Kystalle nach der *b*-Axe mit *c*, *r* und *q*, *r* gestreift, andere Elächen nur angedeutet. Ebenso aus Äthylacetat, Benzol, Xylol und Ligroïn.

---

1) Diese Zeitschr. **7**, 36.
2) Ebenda **9**, 615 (Referat).
3) Figur siehe bei Fock a. a. O.
4) Figur siehe bei Rinne a. a. O.

	Mieleitner		Fock	Rinne
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	88° 03′	87° 54′	87° 30′	87° 38½′
$r:c = (101):(001) =$	—	*38 37	38 56	38 39
$c:g = (001):(104) =$	11 41	11 34	—	—
$a:d = (100):(201) =$	30 32	30 33	—	33 33½
$c:o = (001):(111) =$	49 45	49 43	49 38 appr.	49 44
$c:q = (001):(011) =$	41 48	41 43	—	—
$c:s = (001):(021) =$	—	*60 45	—	60 56
$r:m = (101):(110) =$	63 53½	63 40	63 08	—
$c:x = (001):(221) =$	—	—	—	66 21½
$\bar{a}:\varrho = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	51 14	51 20	—	51 54½
$r:o = (101):(111) =$	—	*34 12	—	34 15
$r:s = (101):(021) =$	67 33	67 31	—	—
$a:o = (100):(111) =$	57 27½	57 27	—	—
$a:m = (100):(011) =$	47 25	47 27	47 12	47 27
$s:o = (021):(111) =$	36 12	36 13	36 19	—
$o:m = (111):(110) =$	38 56	38 50	—	—
$o:d = (111):(201) =$	38 06	38 12	—	—
$m:d = (110):(201) =$	54 21	54 22	—	54 22
$o:x = (111):(221) =$	16 41	16 39	—	16 37½
$d:x = (201):(221) =$	42 28	42 30	—	—

Spaltbarkeit: wie Rinne konnte ich die von Fock angegebene Spaltbarkeit nach {010} nicht wahrnehmen, wohl aber eine ziemlich vollkommene nach c; eine unvollkommene Spaltbarkeit beobachtete ich auch nach a.

Zwillingsbildungen nach {010} sind an den nach der b-Axe verlängerten Krystallen nicht selten.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu {010}, erste Mittellinie Symmetrieaxe; nach Rinne ist die zweite Mittellinie im stumpfen Axenwinkel β etwa 10° gegen die Axe c geneigt.

Spez. Gewicht: 1,474; Mol.-Gewicht: 244,08; Mol.-Vol.: 165,59.

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}0316 : 5{,}5396 : 5{,}2450.$$

o-Nitro-p′-Amidobiphenyl, $C_6H_4NO_2.NH_2C_6H_4$. Schmelzpunkt 98°. (Erhalten von Schultz[1]).

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}1662 : 1 : 1{,}4228$; $\beta = 91° 23′$.

Beobachtete Formen: $\varrho\{\bar{1}01\}$, $d\{201\}$, $q\{011\}$, $s\{102\}$, $g\{\bar{1}04\}$, $x\{019\}$.

Der Körper wurde schon von Fock[2]) beschrieben, der daran ϱ, d, q und {001} beobachtete. Angaben über Lösungsmittel fehlen. Die rötlichen

1) Liebigs Annalen **207** (1881), 350.

2) Diese Zeitschr. **7**, 37; daselbst auch Figur.

Krystalle aus Alkohol waren kurzprismatisch mit d, ϱ, q und s; ebenso aus Äther. Aus Aceton die gleiche Kombination, nach der b-Axe stark verlängert; selten und untergeordet treten auch g und x auf. Die Krystalle sind oft büschelförmig verwachsen, die Flächen meist stark gerundet und schlecht meßbar; aus anderen Lösungsmitteln konnte ich überhaupt keine Krystalle erhalten.

	Mieleitner		Fock
	Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	*109° 44′	109° 40′
$a:m = (100):(110) =$	49° 22′	—	—
$a:r = (100):(101) =$	49 50	—	—
$q:d = (011):(201) =$	—	*78 06	78 06
$\varrho:s = (\bar{1}01):(102) =$	—	*61 14	61 04
$q:\bar{\varrho} = (011):(\bar{1}01) =$	68 11	68 20	68 27
$d:s = (201):(102) =$	27 13	27 18	—
$\varrho:g = (\bar{1}01):(\bar{1}04) =$	38 44	38 14	—
$q:x = (011):(019) =$	46 47	47 02	—

Spaltbarkeit deutlich nach {010}.

Wegen der Unvollkommenheit des Materials ist eine optische Untersuchung nicht möglich; auf ϱ und d ist schiefe Auslöschung erkennbar.

Spez. Gewicht: 1,320; Mol.-Gewicht: 214,00; Mol.-Vol.: 162,2.

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}3721 : 4{,}6106 : 6{,}5600.$$

Ferner finden sich noch Angaben über folgende Körper: **o-Nitro-p′-Brombiphenyl**, $NO_2C_6H_4.C_6H_4Br$, untersucht von Fock[1]); monoklin, $a:b:c = 1{,}6410 : 1 : 0{,}6490$, $\beta = 92° 52′$. Dann: **o-p′-Dioxybiphenyl**, $HOC_6H_4.C_6H_4OH$, untersucht von Siegert[2]) und Fock[3]); monoklin, $a:b:c = 1{,}8265 : 1 : 0{,}4431$, $\beta = 91° 27′$. Beide Körper sind sehr flächenarm, eine optische Untersuchung wurde nicht ausgeführt, auch sonst fehlen weitere Angaben.

1) Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 1883, **7**, 37 mit Figur.
2) Journal f. prakt. Chemie 1874, **116** [neue Folge 8], 47.
3) Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 1881, **5**, 299.

Das Biphenyl ist ein Körper mit sehr charakteristischen Eigenschaften: es hat vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis und, offenbar dadurch bedingt, Formenarmut und sehr große c-Axe und ω. Diese Eigenschaften finden sich unter seinen Derivaten nur bei sehr wenigen, am besten bei den Oxy- und Amidoverbindungen. Die Monoderivate krystallisierten allerdings nicht, bei beiden Dioxyverbindungen findet sich aber die ausgezeichnete Spaltbarkeit nach c. Das o-o'-Dioxybiphenyl weicht indessen in seinen sonstigen Eigenschaften sehr ab. Die Symmetrie ist höher geworden (rhombisch) — eine monokline Modifikation ließ sich trotz zahlreicher Versuche mit dem Lehmannschen Erhitzungsmikroskop nicht darstellen, wie denn überhaupt in keinem Falle der Nachweis einer Dimorphie gelang — der Wert der c-Axe übertrifft zwar den der a- und der b-Axe, aber bei weitem nicht in dem Maße wie beim Biphenyl selbst; die Formenarmut ist verschwunden, es findet sich vielmehr eine Mannigfaltigkeit in den auftretenden Formen — beobachtet wurden 16 — und auch Kombinationen, wie sie bei organischen Körpern überhaupt selten sind. Das p-p'-Dioxylbiphenyl dagegen hat mit dem Biphenyl die Formenarmut, die Spaltbarkeit nach c und den großen Wert der c-Axe bzw. von ω gemeinsam.

In noch höherem Maße ist das bei dem o-o'-Diamidobiphenyl der Fall, das physikalisch dem Biphenyl äußerst ähnlich ist; hier findet sich auch noch eine weitere, offenbar durch die vorzügliche Spaltbarkeit bedingte Eigenschaft, die der Muttersubstanz fehlt: die eine Mittellinie steht nahezu senkrecht auf der Richtung der Spaltbarkeit.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem p-p'-Diamidobiphenyl, das triklin krystallisiert und als einer der wenigen der asymmetrischen Klasse angehörigen Körper interessant ist. Der Wert der c-Axe gleicht ungefähr dem der Dihalogenide. Auch die vollkommene Spaltbarkeit und die Formenarmut sind verschwunden.

Eine auffallende Erscheinung ist, daß die Orthoderivate oft einer höheren Symmetrieklasse angehören als die Parakörper; so krystallisiert das o-o'-Dichlorbiphenyl rhombisch, der Parakörper monoklin; das o-o'-Dinitrobiphenyl und das o-o'-Diamidobiphenyl monoklin, die entsprechenden Paraderivate triklin; der umgekehrte Fall tritt nie ein.

Außer den erwähnten finden sich keine deutlich wahrnehmbaren Beziehungen zwischen dem Biphenyl und seinen Derivaten. Bliebe im krystallisierten Körper das Molekül als solches erhalten, so wäre dies sehr auffällig. Es ist allerdings richtig, daß die Änderung des Molekulargewichts bzw. Molokularvolumens bei den Oxy- und Amidoderivaten nicht so groß ist wie bei den meisten anderen Abkömmlingen; aber es finden sich doch welche, bei denen die Änderung ähnlich gering ist — so das Difluor- und das Dimethylbiphenyl — und wo Beziehungen zur Muttersubstanz in keiner Weise ungekünstelt nachweisbar sind. Hier ist offenbar die Anordnung der

	Axenverhältnis	β	Topische Axen
Biphenyl	1,4428 : 1 : 5,4331	94°46′	5,6798 : 2,5504 : 13,8571
o-o′-Dichlor-Biphenyl	0,8297 : 1 : 0,7459	—	?
o-Nitro-Biphenyl	0,9241 : 1 : 0,6728	—	5,5986 : 6,0584 : 4,0762
o-o′-Dinitro-Biphenyl	1,2927 : 1 : 0,9089	121°36½′	7,1361 : 5,5202 : 5,0174
o-o′-Diamido-Biphenyl	1,3522 : 1 : 3,3760	100°19½′	4,2623 : 3,1521 : 10,6414
Tetramethyl-*o-o′*-Diamido-Biphenyl	0,86470 : 1 : 0,7945	—	5,8397 : 6,7533 : 5,3655
o-o′-Dioxy-Biphenyl	1,1819 : 1 : 1,8277	—	4,7323 : 4,0040 : 7,3237
o-o′-Dimethoxy-Biphenyl	0,9945 : 1 : 1,3934	—	4,9304 : 4,9577 : 6,9081
o-Biphenyl-Karbonsäure	1,0711 : 1 : 0,8744	91°47′	5,6289 : 5,2552 : 4,5952
o-o′-Biphenyl-Dikarbonsäure	1,1389 : 1 : 1,2065	91°48′	?
o-o′-Biphenyl-Dikarbonsäure-Methyläther	0,5514 : 1 : 1,2088	91°24½′	?
p-p′-Difluor-Biphenyl	1,1021 : 1 : 0,69540	96°08′	6,2606 : 5,6806 : 3,9501
p-p′-Dichlor-Biphenyl	1,1504 : 1 : 0,71594	96°53′	6,6080 : 5,7440 : 4,1123
p-p′-Dibrom-Biphenyl	1,1152 : 1 : 0,6942	96°38′	6,6683 : 5,9797 : 4,1511
p-p′-Bitolyl	1,1780 : 1 : 0,72121	94°20′	6,8344 : 5,8304 : 4,1614
p-Nitro-Biphenyl	1,0218 : 1 : 0,6629	—	6,1696 : 6,0380 : 4,0025
p-p′-Dinitro-Biphenyl	1,1878 : 1 : ?	$\alpha = 57°52′$ $\beta = 92°15′$	?
p-p′-Diamido-Biphenyl	1,3276 : 1 : 0,74705	$\alpha = 119°57′$ $\beta = 93°14′$ $\gamma = 99°34′$	7,4040 : 5,5808 : 4,1663
p-p′-Dioxy-Biphenyl	0,85556 : 1 : 4,0194	—	3,0741 : 3,5930 : 14,442
o-p′-Dinitro-Biphenyl	1,0888 : 1 : 0,89461	91°57′	6,0316 : 5,5396 : 5,2450
p-Amido-*o′*-Nitro-Biphenyl	1,1662 : 1 : 1,4228	91°23′	5,3721 : 4,6106 : 6,5600
o-Nitro-*p′*-Brom-Biphenyl	1,6410 : 1 : 0,6490	92°52′	?
o-p′-Dioxy-Biphenyl	1,8265 : 1 : 0,4431	91°27′	?

Spaltbarkeit	Ebene der optischen Axen	Dichte	Molekular-		Vorhandene Formen
			Gew.	Vol.	
{001} sehr vollkommen	{010}	1,189	154,08	129,59	{001}, {110}, {010}, {101}
nicht beobachtet	{001}	?	222,98	?	{110}, {111}
nicht wahrnehmbar	?	1,440	199,09	138,26	{110}, {111}
{110} deutlich	⊥ {010}	1,450	244,08	168,33	{110}, {001}, {$\bar{1}$11}, {100}, {$\bar{2}$01}, {021}, {$\bar{2}$21}
{001} sehr vollkommen	{010}	1,309	184,12	140,66	{001}, {110}, {210}, {011}
{010} unvollkommen	{010}	1,135	240,18	211,60	{010}, {111}, {001}, {101}
{001} sehr vollkommen	{100}	1,342	186,08	138,66	{001}, {111}, {100}, {112}, {201}, {401}, {302}, {105}, {502}, {223}, {221}, {421}, {225}, {021}
{101}, {011} unvollkommen	{010}	1,268	214,11	168,86	{101}, {011}, {$\bar{2}$01}, {021}, {001}, {031}
{001} vollkommen	?	1,458	198,10	135,87	{100}, {001}, {110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {101}, {$\bar{1}$01}, {221}, {$\bar{2}$21}, {021}
{001}, {100} deutlich	{010}	?	242,08	?	{010}, {110}, {100}, {001}, {012}, {011}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$11}, {$\bar{1}$01}, {111}, {211}, {20$\bar{1}$}
{10$\bar{1}$}	⊥ {010}	?	270,11	?	{10$\bar{1}$}, {001}, {101}, {011}
{001} unvollkommen	⊥ {010}	1,361	190,01	139,7	{110}, {011}, {210}, {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {111}, {$\bar{1}$11}
{001} unvollkommen	⊥ {010}	1,439	222,98	154,95	{110}, {011}, {210}, {100}, {101}, {$\bar{1}$01}, {111}, {$\bar{1}$11}, {001}, {$\bar{2}$11}, {301}, {501}
nicht wahrnehmbar	⊥ {010}	1,897	311,90	164,42	{110}, {011}, {210}, {101}, {$\bar{1}$01}, {100}, {001}, {111}, {$\bar{1}$11}, {120}, {310}, {$\bar{4}$11}, {301}, {121}, {$\bar{1}$21}
undeutlich nach {010}, {001}	⊥ {010}	1,102	182,11	165,25	{110}, {011}, {100}, {101}, {111}, {210}, {120}, {$\bar{1}$01}
{110}, {001} deutlich	{010}	1,328	199,08	149,1	{110}, {001}, {121}, {100}, {010}, {111}, {189}
{001} deutlich, {110} gut	?	1,445	244,08	168,91	{110}, {$\bar{1}$10}, {001}, {100}, {210}, {$\bar{2}$10}
{100}, {010} deutlich	?	1,251	184,12	147,17	{100}, {110}, {010}, {$\bar{1}$20}, {$\bar{2}$10}, {$\bar{1}$10}, {111}, {1$\bar{1}$1}, {101}, {$\bar{1}$01}, {0$\bar{2}$3}, {001}, {00$\bar{1}$}, {$\bar{1}$00}
{001} vollkommen	{010}	1,250	186,08	159,51	{111}, {001}
{001} vollkommen, {100} unvollkommen	⊥ {010}	1,474	244,08	165,59	{100}, {001}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, {021}, {104}, {201}, {111}, {011}, {221}, {021}
{010} deutlich	?	1,320	214,00	162,2	{$\bar{1}$01}, {201}, {011}, {102}, {$\bar{1}$04}, {049}
nicht beobachtet	?	?	175,98	?	{100}, {110}, {001}, {$\bar{1}$11}
?	?	?	186,08	?	{110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {010}

Atome im Krystall weitgehend verändert worden, beim Eintritt der Oxy- bzw. Amidogruppen dagegen in geringerem Maße. Die Änderung durch den Eintritt des Fluors mit dem Atomgewicht von nur 19 ist bereits so groß, daß auch der Eintritt von Chlor mit dem Atomgewicht 35,5 und von Brom mit 80 nur mehr unbedeutende Verschiebungen in den Axenwerten hervorruft. Es ist dies einer der Fälle, wo Fluor, Chlor und Brom einander isomorph vertreten können, was nur bei Körpern von verhältnismäßig komplizierter Zusammensetzung der Fall ist. Wahrscheinlich schließt sich diesen drei Elementen auch noch das Jod an, doch war das Dijodid nicht zur Krystallisation zu bringen, möglicherweise, weil es zu wenig rein war; da es sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren läßt, gelang die völlige Reindarstellung nicht. Physikalisch gleichen sich die Dihalogenide durchaus: an allen treten die gleichen Formen auf, nirgends findet sich deutliche Spaltbarkeit, die optischen Eigenschaften und der normale Habitus sind sehr ähnlich. Die topischen Parameter wachsen von der Fluor- zur Bromverbindung, und die entsprechende Jodverbindung würde wahrscheinlich das Endglied der Reihe darstellen.

Ganz im Gegensatz dazu steht das einzige bekannte Orthohalogenid, das *o-o'*-Dichlorbiphenyl, ein schlecht krystallisierender, formenarmer Körper von rhombischer Symmetrie. Beziehungen zu den Paraderivaten fehlen.

In Anschluß an die Dihalogenide wurde von Schultz das *p-p'*-Dicyanbiphenyl dargestellt; leider ließ sich dieser Körper nicht zur Krystallisation bringen, doch erscheint eine Isomorphie mit den Halogeniden ausgeschlossen. Die beobachteten Nädelchen des Nitriles waren deutlich rhombisch — gerade Auslöschung, Winkel von Prisma zur Basis 90° —, und da auch Mischungen und Impfungen mit den Halogeniden keinen Erfolg hatten, so ist die Frage nach einer isomorphen Vertretung der Halogenide durch die Cyangruppe in diesem Fall zu verneinen.

Die beiden Mononitroverbindungen krystallisieren rhombisch und haben fast gleiche *c*-Axe, die überhaupt für viele der untersuchten Körper annähernd gleich bleibt; noch mehr ist das bei dem Wert für ω der Fall. Die Anordnung der Atome im Biphenyl wird durch den Eintritt der Nitrogruppe gänzlich verändert. Die beiden Dinitroverbindungen lassen sich nur unvollkommen vergleichen, da der Wert der *c*-Axe und somit der topischen Parameter beim *p-p'*-Dinitrobiphenyl unbekannt blieb. Da ferner der Orthokörper monoklin, der Parakörper aber triklin krystallisiert, ist die Ähnlichkeit zwischen beiden an sich gering, wenn auch die Werte der *c*-Axen nicht allzusehr voneinander verschieden sind. Das *o-p*-Dinitrobiphenyl hat mit dem *p*-Nitrobiphenyl den Wert der *a*-Axe nahezu gemeinsam, während seine *c*-Axe mehr der *a*-Axe des *o*-Nitrobiphenyls gleicht.

An einigen Körpern läßt sich die Änderung verfolgen, die der Eintritt von CH_3 für *H* hervorruft. Das *p-p'*-Dimethylbiphenyl (Ditolyl) zeigt keinerlei

Ähnlichkeit mehr mit dem Biphenyl: die Spaltbarkeit nach c ist fast verschwunden, der Habitus ist prismatisch, die Formen sind zahlreicher; die Werte der krystallographischen und topischen Axen sind gänzlich verschieden. Das gleiche tritt beim Tetramethyldiamidobiphenyl ein: auch hier verschwindet die vorzügliche Spaltbarkeit beim Eintritt der Methylgruppen durchaus, ebenso die Formenarmut; die Symmetrie ist höher geworden (rhombisch). Zugleich mit der Spaltbarkeit ist auch der hohe Wert der c-Axe und von ω verschwunden, die jetzt von den übrigen Werten in keiner Weise auffallend verschieden sind. Ähnlich tiefgreifend ist der Unterschied zwischen dem o-o'-Dioxy- und dem o-o'-Dimethoxybiphenyl: auch hier verschwindet beim Eintritt der Methylgruppen die Spaltbarkeit, die Werte der Axen ändern sich, die Formen werden andere, in diesem Falle weit weniger mannigfaltige. Einige dieser Änderungen lassen sich auch an der Diphensäure und ihrem Methylester nachweisen; doch ist hier der Unterschied weniger tiefgehend, die Werte der c-Axe und von β sind einander sehr ähnlich; allerdings ist durch die Methylierung hier auch eine viel geringere Veränderung des Körpers eingetreten als an den vorhergehenden Substanzen. Es läßt sich deutlich erkennen, daß der Eintritt der CH_3-Gruppe mit ihren vier Atomen eine ganz durchgreifende Änderung des substituierten Körpers erzeugt; das geringe Molekulargewicht dieser Gruppe (15,02) verhindert dies ebensowenig wie beim Fluor.

Durch den Eintritt der CO_2H-Gruppe wird das Biphenyl gänzlich umgewandelt, nur die Spaltbarkeit bleibt fast ebensogut erhalten. Auch sie verschwindet bei der o-o'-Bikarbonsäure, die mit der Monokarbonsäure nur den Formenreichtum und den Winkel β gemeinsam hat, was nicht allzusehr ins Gewicht fallen dürfte, da dieser Winkel auch an einigen Körpern wiederkehrt, die in gar keiner näheren Beziehung zueinander stehen (o-p'-Dinitrobiphenyl, p-Amido-o'-Nitrobiphenyl, o-p'-Dioxybiphenyl).

Das p-Amido-o'-Nitrobiphenyl hat fast den gleichen Wert für χ wie das o-Nitrobiphenyl, die anderen Werte weichen indessen ab, auch ist die Symmetrie niedriger. Beim o-Nitro-p'-Brombiphenyl gleicht die c-Axe der des o-Nitrobiphenyls; durch den Eintritt eines zweiten Substituenten in p-Stellung bleiben also anscheinend einige Eigenschaften des ursprünglichen o-Nitrobiphenyls erhalten, wenn sich auch eine Gesetzmäßigkeit nicht erkennen läßt.

Das o-p'-Dioxybiphenyl hat mit den beiden anderen Dioxykörpern (die Monoxyde krystallisierten nicht) nur wenige Ähnlichkeiten: seine a-Axe entspricht genau der c-Axe des o-o'-Körpers, mit dem p-p'-Dioxybiphenyl hat es nur den großen Unterschied zwischen der größten und der kleinsten Axe gemeinsam.

Alles in allem läßt sich eine gesetzmäßige Änderung der krystallographischen Eigenschaften des Biphenyls durch den Eintritt von Substituenten

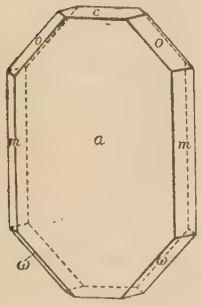
nicht erkennen. Die Oxy- und die Amidogruppe bringen zwar die geringsten Änderungen hervor, aber wie die Methyl- und die Fluorgruppe beweisen, ist die Größe der Änderung von der Größe des eintretenden Moleküls nicht abhängig, was gegen das Vorhandensein des Moleküls im krystallisierten Zustand zu sprechen scheint, ebenso wie die Tatsache, daß den nach der herrschenden Ansicht höher symmetrischen Diparakörpern keineswegs auch höhere krystallographische Symmetrie zukommt, vielmehr an einer ganzen Anzahl von Fällen das Gegenteil zu beobachten ist.

Anhangsweise soll hier ein Körper erwähnt werden, der sich durch ein besonders großes Molekül auszeichnet und mit den Biphenylderivaten in enger Beziehung steht: ein Methan, in dem zwei Wasserstoffe durch den Biphenylrest $C_{12}H_9$ ersetzt sind.

Di-Biphenylmethan, $C_{12}H_9 . CH_2 . C_{12}H_9$, Schmelzpunkt 161°.
(Erhalten von Schlenk.)

Monoklin prismatisch; $a : b : c = 1{,}6265 : 1 : 1{,}0605$; $\beta = 93° 33'$.
Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $x\{118\}$.
Aus Xylol Krystalle mit vorherrschend a; am oberen Ende o und ω, am unteren nur o, ω selten schmal; m untergeordnet. Aus Alkohol Krystalle mit vorherrschend a, dann o, ω und m; c nur am unteren Ende und stets gerundet; ebenso aus Äthyl- und Amylacetat. Aus Aceton sehr verschiedene Ausbildung: a bald vorherrschend, bald zurücktretend, und dann m groß ausgebildet, aber die einzelnen Flächen sehr unregelmäßig; ebenso die Flächen von o und ω; c fehlt meistens, höchstens tritt $(00\bar{1})$ gerundet auf. Ebenso aus Äther und Benzol; aus Chloroform die gleiche Ausbildung, dann auch taflige Krystalle entweder nach m oder nach a; als Endform tritt c auf, höchstens angedeutet o. Die diamantglänzenden Flächen sind besonders aus Xylol vorzüglich ausgebildet (Fig. 21).

Fig. 21.



	Berechnet:	Beobachtet:
$\bar{a} : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	= —	*67° 55′
$\bar{m} : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	= —	*39 32
$a : m = (100) : (110)$	= —	*58 22
$a : c = (100) : (001)$	= 86° 27′	86 30
$a : o = (100) : (111)$	= 63 52	64 01
$m : o = (110) : (111)$	= 38 05	38 10
$m : \omega = (110) : (\bar{1}11)$	= 67 51	67 54
$o : c = (111) : (001)$	= 50 03	50 00 appr.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : \overline{m}$	$= (111) : (\overline{1}10) = 70^\circ 23'$	$70^\circ 30'$
$c : x$	$= (001) : (118) = 11\ 56$	$11\ 56$
$o : o$	$= (111) : (1\overline{1}1) = 81\ 32$	$81\ 40$
$\omega : \omega$	$= (\overline{1}11) : (\overline{1}\overline{1}1) = 84\ 48$	$84\ 30$
$a : r$	$= (100) : (101) = 54\ 25$	—
$c : q$	$= (001) : (011) = 45\ 29$	—
$o : q$	$= (111) : (011) = 23\ 40$	—

Spaltbarkeit: nach {010} undeutlich, auf den übrigen Flächen muscheliger Bruch.

Auf a erblickt man eine optische Axe unter einem Winkel von etwa 60° für *Na*-Licht (in Luft); Ebene der optischen Axen ist {100}.

Spez. Gewicht = 1,178; Mol.-Gewicht = 320,16; Mol.-Volumen = 271,78.

$$\chi : \psi : \omega = 8{,}7904 : 5{,}4045 : 5{,}7315.$$

Das **Di-Biphenylbrommethan**, $C_{12}H_9 . CHBr . C_{12}H_9$, das ich ebenfalls von Schlenk erhielt, krystallisiert monoklin; an den kleinen, bräunlichen Krystallen war nur die Prismenzone meßbar, die folgende Winkel ergab: $a : m = (100) : (110) = 46^\circ 50'$ appr., $m : x = (110) : x = 34^\circ 35'$ appr.; diesen Werten nach ist die Zugehörigkeit zum triklinen System nicht ausgeschlossen, doch wären es dann pseudomonokline Zwillinge, da $a : m = (100) : (1\overline{1}0) = 46^\circ 50'$ ist; die Endflächen sind stets so stark gerundet, daß sich keine Angaben über ihre Natur machen lassen. Jedenfalls ist die Struktur des vorigen Körpers trotz des großen Moleküls durch den Eintritt des einen Bromatoms gänzlich geändert worden.

Ein **Di-Biphenyldichlormethan**, $C_{12}H_9 . CCl_2 . C_{12}H_9$, das ich ebenfalls Schlenk verdanke, konnte ich überhaupt nicht zur Krystallisation bringen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität München ausgeführt auf Anregung des Herrn Prof. v. Groth, dem ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet bin, ebenso wie auch dem Assistenten am genannten Institut, Herrn Dr. H. Steinmetz, für mancherlei Hilfe und den Herren Professor G. Schultz an der Technischen Hochschule in München und Professor W. Schlenk an der Universität Jena für die Überlassung einer Anzahl von Präparaten.

Lebenslauf.

Ich, Karl Mieleitner, bin am 31. März 1890 in München als Sohn des Schuhmachermeisters Karl M. und seiner Ehefrau Maria, geb. Barth, geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in meiner Vaterstadt trat ich in das humanistische K. Theresien-Gymnasium daselbst über, das ich im Juli 1909 mit dem Reifezeugnis verließ. Seit dem Herbst 1909 studierte ich an der Universität München, erst Altphilologie, dann Naturwissenschaften. Im Herbst 1912 und 1913 legte ich die vorgeschriebenen Prüfungen für das Lehramt in den beschreibenden Naturwissenschaften und in der Chemie ab.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.